

Máster Interuniversitario en Nanociencia y Nanotecnología Molecular



Defendido por:

ERNESTO ROMÁN BAENA MURILLO

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES ÓPTICAS Y COLOIDALES DE UN SISTEMA HÍBRIDO
ARCILLA/COLORANTE ORGÁNICO**

Trabajo dirigido por:

FRANCISCO MIGUEL MARTÍNEZ VERDÚ

Departamento de Física Aplicada

Facultad de Ciencias

Universidad de Alicante

8 de Septiembre de 2011

Resumen

Los nanopigmentos son materiales híbridos compuestos por un colorante orgánico catiónico y un sustrato inorgánico, actuando en calidad de adsorbato y anfitrión, respectivamente.

En el presente trabajo de investigación se expone una metodología orientada a la síntesis y caracterización de este tipo de materiales con el objetivo de estimar los efectos principales y las interacciones de algunos factores de síntesis en las propiedades de estos materiales, como potenciales alternativas de coloración en cosméticos, tintas de impresión y pinturas.

Usando un diseño factorial de experimentos, los factores considerados en el proceso de síntesis fueron la fuerza iónica en la solución, la concentración de arcilla y la relación arcilla/colorante. La variable respuesta considerada para obtener un modelo de regresión fue la distribución de tamaño de partícula obtenida mediante dispersión dinámica de luz. Como un enfoque innovador, se identificó la formación de agregados moleculares mediante espectroscopia de absorbancia VIS y se correlacionaron con las propiedades estructurales de la dispersión.

Se demuestra que el aumento en la concentración de sal y la concentración de arcilla, como la disminución en la concentración de colorante, promueven la formación de agregados de arcilla más grandes. También se correlaciona la formación de algunas especies espectrales del colorante orgánico con el tamaño de los agregados de arcilla y el contenido de cationes inorgánicos.

Palabras clave: Laponite, arcilla sintética, colorantes orgánicos, agregación molecular, material híbrido, dispersión dinámica de luz, espectroscopia de absorbancia visible.

Abstract

Hybrid nanopigments are intercalation compounds formed by cationic organic dyes adsorbed on the surface of, mainly, smectite clay mineral hosts.

In the present research project it is exposed a methodology oriented to the synthesis and characterization of this kind of materials with the aim to estimate the main effects and interactions of some synthesis factors on its colloidal and optical properties, as potential coloration alternatives in cosmetics, inks and paints.

Using a factorial design for the experiments, the considered factors in the synthesis process were the ionic strength in the solution, the clay concentration and the clay/dye ratio.

The response variable to obtain a regression model was the particle size distribution obtained by means of Dynamic Light Scattering. As an innovative approach, it was identified the formation of molecular dye aggregates by means of absorbance spectroscopy and it was correlated with the dispersion structural properties.

It is demonstrated that the increase in the clay and salt concentration, as the decrease in the dye concentration, promotes the formation of larger clay aggregates. Besides, it is correlated the formation of some dye spectral species with the clay aggregates size and the inorganic cations content.

Keywords: Laponite, synthetic clay, organic dyes, molecular aggregation, hybrid material, dynamic light scattering, visible absorbance spectroscopy.

Tabla de contenido

1. Introducción	
2. Marco teórico	
2.1 Arcillas [1-3].....	6
Capacidad de intercambio catiónica	6
Hinchamiento	8
Diferentes estados del agua en las arcillas	8
2.2 Electrónica y espectroscopia molecular [6,7]	9
Colorantes como indicadores de agregación y orden molecular.....	12
2.3 Materiales híbridos [9]	14
Compuestos de intercalación	14
Intercalación de especies iónicas	14
2.4 Sistemas coloidales [10,11]	15
Geles y vidrios	15
Vidrio tipo Wigner	15
Vidrios atractivos.....	15
Competencia entre interacciones	16
Referencias.....	17
3. Estado del arte	
3.1 Propiedades coloidales de la arcilla Laponite	18
3.2 Agregación molecular en sistemas Laponite/colorante catiónico	22
Agregados moleculares	22
Carga de capa de minerales arcillosos	24
Agregación de colorantes en dispersiones de arcilla: tipos de agregados moleculares de colorantes.....	24
Orientación del colorante molecular	27
Referencias.....	30
4. Objetivos	
5. Metodología	
5.1 Materiales	35
Laponite [1]	35
Azul de metileno	36
5.2 Métodos	36
Diseño de experimentos	36

Preparación de dispersiones	37
Software	38
Caracterización.....	38
Dispersión Dinámica de Luz	38
Espectroscopia de absorción VIS.....	39
Referencias.....	40

6. Resultados

6.1 Dispersión dinámica de luz.....	42
Alta concentración de Laponite	42
Baja concentración de Laponite.....	43
Alta concentración de sal	44
Baja concentración de sal.....	45
6.2 Espectroscopia de absorción VIS.....	46
6.3 Análisis estadístico del tamaño de partícula	49

7. Conclusiones y trabajos futuros

7.1 Conclusiones.....	54
7.2 Trabajos futuros	54

8. Agradecimientos

1. Introducción

Actualmente el desarrollo de nuevos materiales ha sido enfocado en la preparación de sistemas con propiedades que pueden ser previstas y controladas, con el objetivo de ser adaptados a aplicaciones tecnológicas predeterminadas. Esto significa que la investigación en tecnología e ingeniería de materiales debe ser un trabajo multidisciplinario donde se intervenga en conjunto en el diseño y la fabricación, respondiendo a preguntas sobre qué tipo de material es necesario y por qué, cómo fabricarlo y garantizar su uso bajo las condiciones establecidas por la demanda tecnológica. Así, desde la perspectiva de los materiales funcionales, en el que la meta es obtener propiedades relacionadas con la estructura molecular o atómica, se construyen sólidos nanoestructurados (de tamaño en al menos en una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm) que responden a requerimientos en cuanto a su comportamiento óptico, electrónico o magnético.

Los nanopigmentos son materiales híbridos compuestos por un colorante orgánico catiónico y una arcilla inorgánica, actuando en calidad de adsorbato y anfitrión, respectivamente.

La arcilla usada es un silicato sintético laminar que ofrece gran superficie por unidad de masa y, fundamentalmente, es un material muy uniforme en su composición química y morfología de las partículas. Una partícula, con morfología de disco de 25 nm de diámetro y 1 nm de espesor, está compuesta por una capa de óxido de magnesio coordinado octaédrica situada entre dos capas de óxido de silicio en coordinación tetraédrica. Debido a las sustituciones isomórficas del silicio y el magnesio por metales de transición con menor valencia, el sólido tendrá una carga neta negativa, que es compensada por cationes de sodio que ocupan los espacios interlaminares. Por lo tanto, un factor importante de este material es su capacidad de retención de cationes, expresada por la capacidad de intercambio iónico.

El empaquetamiento de las partículas de arcilla en la dispersión, es decir, sus propiedades coloidales, es un factor fundamental, teniendo en cuenta que condiciona la cantidad de superficie disponible para las reacciones de intercambio.

Las interacciones entre la arcilla y el colorante podrían resumirse en dos aspectos: en primer lugar, la molécula del colorante tendrá un cambio en su densidad de carga electrónica y en la estructura de conformación al pasar del estado catiónico cuando está en disolución, al estado neutro cuando se adsorbe sobre la partícula de arcilla. Por otra parte, la distribución electrónica de su orbital molecular ocupado más alto tendrá un cambio cuando las moléculas formen agregados entre ellas, debido al acoplamiento entre los momentos de transición dipolar. El otro aspecto es que la absorción de la luz visible variará en función de la relación de la concentración de moléculas adsorbidas en el sustrato inorgánico y en disolución. Luego, teniendo control en la cantidad de superficie y el tipo de porosidad del material de acogida disponible para la reacción de intercambio, tendremos control sobre el tipo de especies espectrales; en otras palabras, control sobre la absorción de luz de la materia colorante, y así, sintonizar el tipo de colores que la aplicación final requiera.

Esta ventaja, sumada a la resistencia a la degradación ambiental que usualmente exhiben este tipo de materiales híbridos, permite considerar ésta como una interesante opción en la tecnología de coloración.

Este trabajo es una primera aproximación experimental en el Grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante en el estudio de la relación entre los factores que intervienen en el estado coloidal de una dispersión de arcilla y su relación con la adsorción de moléculas colorantes, utilizando dispersión dinámica de luz para evaluar el estado de agregación de las partículas sólidas y espectroscopia de absorción visible para determinar el tipo de especies moleculares formadas.

2. Marco teórico

2.1 Arcillas [1-3]

Los minerales arcillosos pertenecen al subgrupo de los filosilicatos y su nombre proviene del griego “phylon” y del latín “silic”, que significa “hoja” y “roca”, respectivamente. Una característica distintiva de estos materiales es que el tamaño de partícula no supera las decenas de micrómetros y aunque estructuralmente la cantidad de especies es relativamente pequeña, estos minerales exhiben una gran diversidad en cuanto a su composición química.

En la construcción de las redes cristalinas se ven involucradas normalmente dos unidades estructurales. La primera está constituida por octaedros de átomos de oxígeno y grupos hidroxilo en las esquinas con un átomo de aluminio en el centro. La otra está constituida por tetraedros de átomos de oxígeno en las esquinas con un átomo de silicio en el centro. Si consideramos la unión de esas unidades aisladas en un plano tendremos una hoja de octaedros o tetraedros (Figura 2.1), luego, el empaquetamiento de una hoja tetraédrica entre dos hojas octaédricas es lo que se llamará una capa de nomenclatura 1:2. La baja interacción entre las láminas le confiere al material un plano de clivaje y consecuentemente propiedades anisotrópicas.

Generalmente, los átomos de aluminio o silicio son reemplazados isomórficamente con átomos metálicos de menor estado de oxidación, esto genera en el sólido un desequilibrio eléctrico en el que tendrá una carga neta negativa en la capa, que será balanceada por cationes intercambiables en los espacios interlaminares.

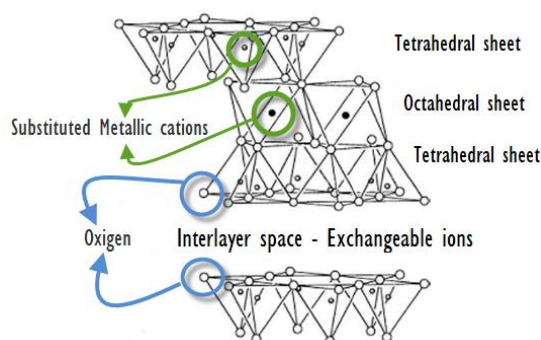


Figura 2.1 Estructura de capa de una arcilla tipo esmectita

Capacidad de intercambio catiónica

Las arcillas tienen la propiedad de fijar reversiblemente algunos cationes contenidos en la solución en la que se dispersan. La capacidad de intercambio catiónica (CIC) corresponde al número de cargas negativas que el sólido podría fijar en su estructura. Es expresada en centimoles por kilogramo (cmol/kg) que sería la conversión al Sistema Internacional de la unidad utilizada tradicionalmente en miliequivalentes por 100 gramos (meq/100 g). Los cationes pueden ser intercambiados si las fuerzas de hidratación son mayores que las de unión electrostática con la superficie del sólido. Así, muchas de las propiedades químicas y físicas de las superficies de los filosilicatos están influenciadas por la cantidad y localización de las sustituciones isomórficas en la estructura cristalina de la arcilla. Cuando la sustitución ocurre en la capa octaédrica, la carga negativa estará más deslocalizada. Aunque depende de la cantidad y tipo de los átomos sustitucionales, estas cargas negativas están separadas entre 0,7

y 2 nm, y serán balanceadas por cationes de intercambio, típicamente Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ . La naturaleza química de esos iones (radio iónico, energía de hidratación, constante de hidrólisis) determinará importantes propiedades físicas y químicas del sólido. Una característica común de esos cationes es que tienen entalpías de hidratación bastante altas, entre 300 y 1500 kJ/mol y como resultado, esos cationes tienen la posibilidad de formar una o más capas de agua a su alrededor, confiriéndole a la arcilla un carácter hidrofílico. Además, las moléculas de agua que rodean esos cationes tienen propiedades diferentes a las que están en el resto del volumen, principalmente la restricción en su movilidad y la acidificación debido a los efectos de polarización.

Los grupos hidroxilo también tienen un rol importante en la capacidad de intercambio de la arcilla. Estos grupos están ubicados en los límites del cristal (figura 2.2) y pueden tener carga negativa o positiva, dependiendo principalmente del pH de la solución acuosa.

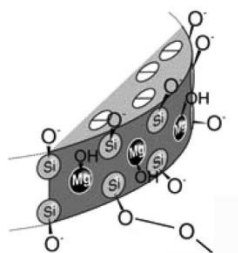


Figura 2.2 Borde de una partícula de una arcilla tipo esmectita [4]

El pH en que la carga neta superficial se hace cero, se conoce como el punto de carga cero (pcc). A valores de pH superiores a éste, el material tendrá una carga negativa y tenderá a acumular especies catiónicas. Similarmente, el borde del cristal puede tener una carga neta positiva cuando el valor del pH es menor que el pcc. Así, este grupo terminal OH tiene la capacidad de generar quimisorción en ciertos iones, dependiendo del pH de la solución. Las propiedades de cualquier material en la superficie son diferentes a las propiedades dentro del volumen, esto sucede debido a que los átomos superficiales tienen ambientes de coordinación diferentes a los que están en el interior. Esta característica especial de las superficies tiene algunas implicaciones termodinámicas, especialmente en términos de la interacción con moléculas de otras sustancias a determinadas distancias, además de otros fenómenos físico-químicos limitados a las superficies como adsorción, separación de las láminas del sólido, ionización, intercambio iónico o acidez superficial.

Una de las preguntas más relevantes en cuanto a los procesos de adsorción, es la naturaleza de los sitios activos en la superficie. En muchas teorías la adsorción se ha descrito en términos de una serie de reacciones complejas entre la molécula fluida y los grupos funcionales de la superficie. Luego, la superficie y la densidad de los grupos funcionales controlan la capacidad de adsorción, pudiéndose clasificar los materiales en función de la naturaleza de tales grupos.

En el caso de los filosilicatos se agrega un grado de complejidad a los fenómenos de adsorción, debido a que, además de los grupos hidroxilo, estos materiales tienen anillos de grupos siloxano que no están hidroxilados debido a que los ambientes de coordinación de los oxígenos están saturados con dos iones Si^{4+} . Esos oxígenos son fuertes donores de electrones y pueden interactuar con el agua u otras moléculas a través de los átomos de hidrógeno, o de sus momentos dipolares.

Así, la adsorción de moléculas sobre las caras o los bordes de las láminas de arcilla se puede entender como una adsorción física, es decir, debido a la interacción de una o varias moléculas y un grupo de átomos de la superficie del sólido, sin la participación de una reacción química. Los cationes se mueven dentro de la estructura de la arcilla y su interacción con el agua puede ser entendida como un cambio en la estructura microscópica del sólido o, mejor, como una extracción de la estructura del sólido de igual manera que un efecto de solubilidad.

Esencialmente, la energía de disolución de un sólido en agua es la diferencia entre la energía de la estructura del sólido y su energía de hidratación, luego, si se asume que el sólido puede ser separado en dos iones (el catión y el sólido como anión), todas las energías dependerán del radio considerado de la pareja de iones, sin embargo, el tamaño a considerar en la arcilla es el de la cavidad donde se aloja el catión dentro de la estructura, además es muy difícil interpretar los valores obtenidos de energía por mol de agua, ya que un catión puede interactuar con varias moléculas de agua a la vez, aunque este número está relacionado con el tamaño y carga del catión.

Hinchamiento

La adsorción de agua en arcillas tipo esmectitas conduce a un efecto característico en estos minerales llamado hinchamiento, y, ocurre principalmente debido a que los cationes que balancean la carga del sólido y que ocupan los espacios interlaminares se hidratan.

A determinada cantidad de agua adsorbida dentro de los espacios interlaminares, el potencial químico del agua será suficiente para romper el enlace de baja energía entre las láminas de arcilla, y así la distancia entre láminas también aumentará. Luego, la fuerza atractiva entre las láminas será determinada por la estructura del líquido compuesto por iones rodeados de moléculas de agua. Este proceso de hinchamiento y la posterior ruptura de los enlaces interlaminares, permitirá que los cationes migren de la superficie del sólido hacia el volumen.

Este hinchamiento ocurre secuencialmente y mediante simulaciones Monte Carlo [5] se ha podido determinar que los cationes interlaminares de sodio se rodean de 5 moléculas de agua, mientras que su posición depende de la localización de la carga del sólido, que en esmectitas está localizado en una cavidad hexagonal, justo sobre el octaedro de Mg^{2+} que sustituye al Al^{3+} .

Diferentes estados del agua en las arcillas

Los análisis termogravimétricos de cristales de arcilla tipo esmectita de tamaño entre 10 y 35 nm, revela muchas pérdidas de agua a varias temperaturas. En un sistema abierto, las moléculas de agua pueden escapar o ser arrastradas por un flujo de gas inerte, y la primera pérdida ocurre a 56°C, de agua débilmente unida a la superficie externa del material. La liberación de agua fuertemente unida a la estructura interlaminar requiere una temperatura de 191°C. A temperaturas superiores a 686°C se liberan los protones H^+ y el balance total de la deshidroxilación puede ser escrito así: $2OH \rightarrow O + H_2O$.

Esta reacción promueve la formación de nuevas fases que retienen la continuidad del cristal, principalmente metacaolinita deshidratada o irofilita deshidroxilada.

2.2 Electrónica y espectroscopia molecular [6,7]

Cuando un haz de radiación continua pasa a través de un material transparente, una porción de la radiación puede ser absorbida. Si esto ocurre, la radiación residual una vez descompuesta por medio de un prisma, muestra un espectro con huecos (líneas o bandas oscuras), llamado un espectro de absorción. Como resultado de la absorción de energía, las moléculas o los átomos pasan de un estado de baja energía a un estado excitado o de alta energía. Este proceso está cuantizado y la radiación electromagnética que es absorbida tiene una energía exactamente igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el de baja energía.

En el caso de la espectroscopía UV-VIS, las transiciones que resultan en la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro, son transiciones entre niveles electrónicos. Cuando una molécula absorbe energía, un electrón es promovido de un orbital ocupado a uno desocupado, que tiene una energía potencial mayor. Generalmente en este tipo de espectroscopia UV-VIS la transición más probable es desde el orbital ocupado de más alta energía (HOMO) al orbital desocupado de más baja energía (LUMO) (Figura 2.3). En la mayoría de moléculas donde se producen estos fenómenos de absorción, la diferencia de energía entre estos niveles electrónicos varía desde 130 a 700 kJ/mol.

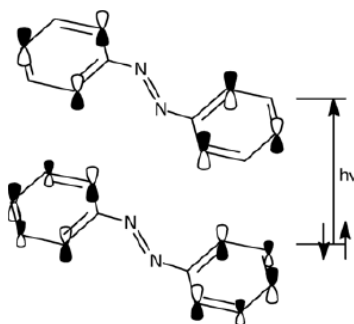


Figura 2.3 Proceso de excitación de una molécula de azobenceno y representación de la transición HOMO-LUMO

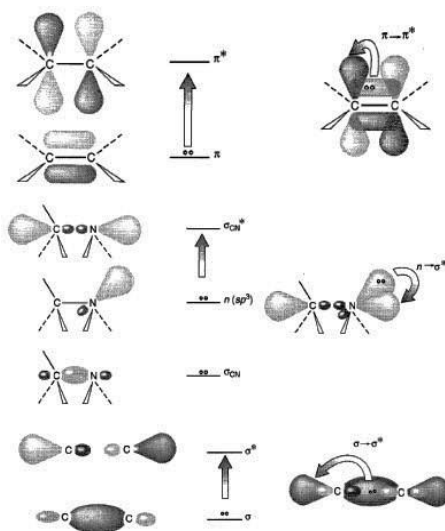


Figura 2.4 Procesos de excitación y representación de la transición HOMO-LUMO [6]

Los orbitales ocupados de más baja energía son los σ , que corresponden a enlaces tipo σ . Los orbitales tipo π se encuentran en niveles energéticos ligeramente superiores y los orbitales que contienen pares no compartidos, los orbitales antienlazantes n , se encuentran a energías mucho mayores. Los orbitales no ocupados o antienlazantes (π^* y σ^*) son los orbitales de más alta energía.

La Figura 2.4 ilustra estas transiciones, sin embargo los niveles energéticos electrónicos en moléculas aromáticas son más complicados que los mencionados aquí. Obviamente, la energía para promover transiciones del HOMO al LUMO es la menor en comparación con otras transiciones al LUMO desde cualquier otro nivel ocupado.

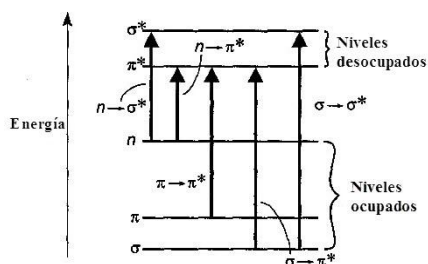


Figura 2.5 Niveles de energía y transiciones electrónicas típicas de compuestos orgánicos

No todas las transiciones que a primera vista parecen posibles son observadas, debido a que algunas restricciones llamadas reglas de selección, deben ser consideradas. Una regla de selección importante define que las transiciones que involucran un cambio en el número cuántico de espín del electrón no son permitidas. Otra regla de selección define el número de electrones que pueden ser excitados a la vez, manteniendo las propiedades de simetría de la molécula, es restringido. Sin embargo, las aproximaciones teóricas son aproximadas y en algunos casos las transiciones prohibidas son observadas.

El espectro de los átomos que absorben energía en la región ultravioleta y visible consiste en líneas muy definidas, como puede ser esperado para un proceso cuantizado ocurriendo entre dos niveles energéticos discretos. Sin embargo, para moléculas, la absorción ocurre en un intervalo amplio de longitudes de onda debido a que las moléculas, a diferencia de los átomos, normalmente tienen muchos modos excitados de vibración y no pueden ser inhibidos completamente aún a temperaturas cercanas al cero absoluto. Consecuentemente, una colección de moléculas generalmente tiene a cada entidad independiente en muchos estados excitados vibracionales y rotacionales, y la diferencia de energía de esos niveles son considerablemente pequeñas en comparación con los niveles electrónicos (figura 2.6). Luego, hay muchas transiciones electrónicas posibles, las cuales consisten en una gran cantidad de líneas con un espaciamiento tan pequeño que los espectrofotómetros no pueden resolverlas y el instrumento demarca una envolvente. Así, lo que se observa de esa combinación de tipos de transiciones en un espectro, es una banda amplia de absorción centrado cerca de la longitud de onda de la mayor transición.

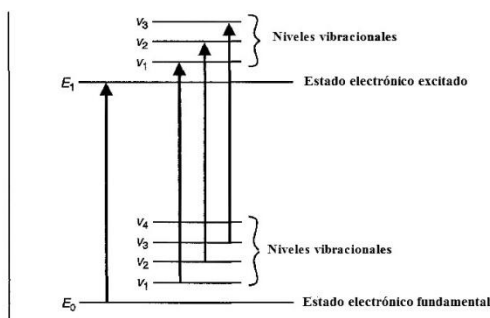


Figura 2.6 Transiciones electrónicas con transiciones vibracionales superpuestas

A mayor cantidad de moléculas capaces absorber luz de determinada longitud de onda, mayor la cantidad de luz absorbida. Además, si la molécula absorbe luz más eficientemente a determinada longitud de onda, también será mayor la cantidad de luz absorbida.

De esas ideas generales se puede formular una relación empírica conocida como la ley de Beer-Lambert:

$$A_{\lambda} = -\frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}} = \varepsilon l c \quad (2.1)$$

donde $I_{0\lambda}$ es la intensidad de la luz que incide sobre una muestra de concentración c y longitud l y I_{λ} es la intensidad de la luz transmitida a la misma longitud de onda.

La absorptividad molar, ε , (antes conocida como coeficiente de extinción molar) es una propiedad de la molécula sometida a una transición electrónica y no es función de los parámetros variables involucrados en la preparación de la solución. El tamaño del sistema absorbente y la probabilidad de que la transición electrónica ocurra, controlan la absorptividad y puede variar entre 0 y 10^6 . Valores por encima de 10^4 son categorizados como de alta intensidad de absorción y por debajo de 10^3 como de baja absorción.

La ley Beer-Lambert a determinada longitud de onda es obedecida cuando una sola especie da lugar a la absorción, y no puede ser aplicada cuando diferentes formas de la molécula absorbente están en equilibrio, cuando la interacción con el solvente ocasiona algún grado de asociación molecular, cuando existe equilibrio térmico entre el estado excitado y el de baja energía, o cuando hay presencia de compuestos fluorescentes que responden a la longitud de onda de excitación.

Aunque la absorción de radiación ultravioleta y visible resulta de la transición de electrones de un nivel de baja energía a un estado excitado, los núcleos a los cuales están unidos desempeñan un rol importante en la determinación de cuáles longitudes de onda de radiación serán absorbidas. El núcleo determina la fuerza con la cual los electrones están unidos y eso influencia el espaciamiento entre el estado fundamental y el excitado. Así, la energía característica de una transición son propiedades de un grupo de átomos, en lugar de los electrones por sí solos. El grupo de átomos que producen tal absorción es llamado cromóforo y a medida que este grupo sufre cambios estructurales es de esperar un cambio en la energía e intensidad de la absorción, aunque con frecuencia, es extremadamente difícil predecir teóricamente como será este cambio, y es necesario recurrir a un trabajo experimental que ayude en la determinación de estas relaciones, mediante el análisis de los siguientes fenómenos:

- Desplazamiento batocrómico (corrimiento al rojo): desplazamiento del máximo de absorción a energías más bajas o longitudes de onda mayores.
- Desplazamiento hipsocrómico (corrimiento al azul): desplazamiento del máximo de absorción a energías mayores o longitudes de onda más bajas.
- Efecto hiperocrómico: incremento en la intensidad del máximo de absorción.
- Efecto hipsocrómico: disminución en la intensidad del máximo de absorción.

Colorantes como indicadores de agregación y orden molecular

Los colorantes, como consecuencia de sus geometrías planas, tienen una tendencia natural a agregarse, permitiendo el máximo contacto posible entre las moléculas y reduciendo su área superficial. La agregación se efectúa por interacciones no covalentes, incluyendo apilamiento π - π , acoplamiento dipolares y aumentada por efectos hidrofóbicos, dependiendo de las interacciones con el solvente. Además, la agregación molecular es impulsada por el aumento de la concentración de colorante en la solución o por la disminución de la solubilidad a causa la disminución de la temperatura, por ejemplo. Como se avanzó anteriormente, es una de las causas más comunes de la desviación de la ley Lambert-Beer. Generalmente un cambio en la polaridad del solvente será suficiente para promover un cambio en la agregación, que se pueden formar espontáneamente en solución o en la presencia de polielectrolitos, permitiendo el control en el tipo, o cinética de los agregados y observándose cambios en la respuesta espectral del colorante. Estos procesos de agregación molecular pueden ocurrir también sobre superficies sólidas, aunque la formación de capas monomoleculares es un proceso de mayor favorabilidad. Un área de altísimo interés científico y tecnológico es la formación de entornos altamente ordenados como los cristales líquidos.

Un cambio de color notorio puede ser verificado cuando se promueve la agregación molecular en solución, y los desplazamientos en el espectro a longitudes de onda más cortas o largas en relación con el espectro de absorción del monómero molecular. Cuando el colorante se dimeriza, se observa una partición de la banda de absorción y la formación de trímeros, tetrámeros o de oligómeros más grandes es acompañada entonces de un desplazamiento espectral.

El valor limitante correspondiente a un agregado de tamaño infinito es llamado agregado tipo J, que se caracteriza por presentar una banda de absorción a longitudes de onda mayor en relación con el monómero molecular. Si aparece una banda de absorción a energías más altas, es llamado un agregado tipo H (Figura 2.7). Luego, esos cambios espectrales son el resultado de moléculas individuales interactuando unas con otras.

Los modelos teóricos basados en las interacciones de Coulomb de los momentos de transición dipolares de las moléculas han permitido correlacionar el origen de los desplazamientos espectrales en la banda de absorción con ciertos parámetros geométricos del agregados [8]. Así, los desplazamientos hipsocrómicos observados en los agregados tipo H resultan cuando las moléculas están apiladas una encima de otra. Un apilamiento lateral de las moléculas dará lugar a un agregado tipo J, detectándose un desplazamiento batocrómico.

Usualmente la señal de absorción de los agregados tipo H presentan bandas definidas e intensas debido al mayor orden del agregado. La banda de absorción de los agregados tipo J puede aparecer más amplia y sin características definidas, debido a la estructura irregular y poco compacta del agregado.

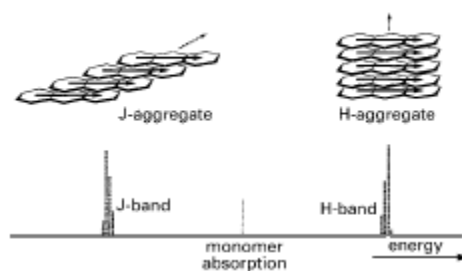


Figura 2.7 Apilamiento de moléculas de colorante en función de la orientación de sus momentos dipolares.

Puede ocurrir floculación o agregación cuando una molécula orgánica cargada se adsorbe en un polielectrolito y disminuye la repulsión electrostática hacia otras moléculas, debido a la compensación de cargas. Luego, para estudiar estos fenómenos de agregación, se puede utilizar la adsorción de las moléculas en sustratos sólidos como zeolitas, arcillas, sílica, carbón u óxidos metálicos, además de polímeros orgánicos e inorgánicos.

El cambio de color que acompaña la agregación molecular se llama metacromismo. Otras propiedades de las moléculas adsorbidas y agregadas pueden permitir la mejora en algunas aplicaciones, como mayor estabilidad ante agentes ambientales o mejorar el rendimiento cuántico en aplicaciones de conversión de energía.

2.3 Materiales híbridos [9]

El requerimiento para considerar un sólido como un material híbrido orgánico-inorgánico, es que la combinación de las dos partes integrantes debe ocurrir al nivel molecular. Todos estos nuevos materiales tienen en común la característica de que son preparados a relativamente bajas temperaturas, generalmente inferiores a 200°C. En estos procesos la componente orgánica se mantiene asociada y uniformemente distribuida en un esqueleto inorgánico.

Una clasificación básica de los tipos más comunes de estos materiales híbridos incluye estos tres grupos: *i.* compuestos de intercalación, *ii.* derivados orgánicos de sólidos inorgánicos y *iii.* materiales híbridos *sol-gel*. Una clasificación adicional, separa a los materiales híbridos en dos grupos, en función de la presencia covalentes entre la componente orgánica e inorgánica. Cuando no hay enlaces covalentes los componentes tienen interacciones débiles entre ellos (al menos en función del solapamiento de orbitales) como interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o interacciones π - π .

Por otro lado, una clasificación más amplia para toda clase de materiales híbridos se refiere a la naturaleza de la interacción entre las dos componentes.

La estructura nanoscópica, el grado de organización y las propiedades que pueden ser obtenidas dependen enteramente de la naturaleza química de sus componentes, pero pueden ser fuertemente influenciadas por el tipo de interacción. Así, un factor clave para el diseño de nuevos materiales híbridos es la sintonización a voluntad de ciertas propiedades, principalmente el control en la cantidad de área superficial de la componente inorgánica y la accesibilidad de de las moléculas orgánicas. En este sentido, nos encontramos con varios aspectos importantes a considerar para este trabajo de investigación.

Compuestos de intercalación

Estos materiales resultan de la inserción intracristalina de las moléculas orgánicas dentro de la estructura inorgánica y se refiere a procesos reversibles en los que se involucra un reordenamiento atómico debido a la influencia de las nuevas interacciones.

Esta inserción molecular en la estructura del sólido puede ser descrita en dos o tres dimensiones, posibilitando una amplia cantidad de aplicaciones en función de la diversidad de propiedades asociadas a la configuración espacial de los componentes, limitándose únicamente por requisitos geométricos y la afinidad entre el par huésped-anfitrión, basada en el comportamiento termodinámico del sistema.

Intercalación de especies iónicas

Entre los materiales típicos que actúan como sustratos para la fabricación de los compuestos de intercalación, están los sólidos con un ordenamiento estructural 2D, principalmente del grupo de los filosilicatos, pertenecientes a la familia mineral de las arcillas.

De acuerdo con lo expuesto en el apartado sobre las arcillas, los defectos cristalinos de sustitución atómica en la red son responsables de la deficiencia de carga en la estructura, que es compensada por cationes interlaminares. Tales cationes son llamados cationes de intercambio, ya que pueden ser reemplazados en la red por otro tipo de especies iónicas, generalmente orgánicas que se unen a la estructura mediante fuerzas electrostáticas, aunque con contribuciones de fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno.

2.4 Sistemas coloidales [10,11]

En primer lugar, se desea aclarar que en este trabajo se refieren a "diagrama de fases" también con respecto a los diagramas que contiene estados no ergódicos. Los estados no ergódicos son estados metaestables en el que el sistema no es capaz de llegar a su estado de equilibrio subyacente (por ejemplo, estado ordenado) debido a la intervención de un mecanismo de detención. La detención puede ser causada por diferentes interacciones interpartículas, dando lugar a una variedad de estados no ergódicos, tales como geles y vidrios de diversa naturaleza (*Wigner*, atractivos, repulsivos). Así, al describir los diagramas de fases en realidad se refiere, por simplicidad, a "los diagramas de estado", que en un sentido más amplio también incluyen aquellos estados fuera del equilibrio. En particular, el enfoque es el de tratar de identificar el diagrama de estado en la arcilla *Laponite* en tiempos suficientemente largos, es decir, cuando el sistema, a través de una dinámica de envejecimiento lenta, alcanza un estado estable a largo plazo (aunque en muchos casos fuera de equilibrio). En segundo lugar, puesto que muchos estados no ergódicos diferentes son observados en sistemas coloidales, y también en las suspensiones de arcilla *Laponite* y otras suspensiones de arcillas, se ofrece una definición de sus características más relevantes en función de las interacciones entre las partículas microscópicas.

Geles y vidrios

Ambos son estados sólidos desordenados, es decir, no fluyen si el recipiente que los contiene se gira en dirección inversa, mientras que sus características estructurales no muestran ninguna orden de largo alcance. Se pueden diferenciar, en un sentido más amplio, por su densidad. Los vidrios típicamente suelen surgir en los fluidos densos, debido al sobreenfriamiento o compresión, y la imagen típica que ilustra el mecanismo de detención es llamado el efecto caja: partículas atrapadas por sus vecinas más cercanas y que no se pueden transformar a su estado de equilibrio subyacente. Por otro lado, los geles se encuentran en densidades mucho más bajas y por lo general se puede atribuir a la formación de una red, donde las partículas están unidas entre sí a través de uniones atractivas. Así, mientras que la atracción es necesaria para formar un gel, en un vidrio la atracción es repulsiva y su prototipo coloidal es el de esferas duras de vidrio.

Vidrio tipo Wigner

Sin embargo, los vidrios también se pueden encontrar a muy bajas densidades en ausencia de atracción. En este caso, las partículas no forman una red, pero se mantienen espacialmente desconectadas, aunque detenidas en una especie de caja vacía. En este sentido, la longitud de localización de las partículas debe ser mayor, o por lo menos comparable al tamaño de partícula. Esto se puede verificar por medio de la repulsión electrostática de largo alcance, que evita que las partículas se acerquen y se atrapen eficazmente, unas con otras.

Una manera eficaz de distinguir un vidrio *Wigner* a partir de un gel a nivel experimental es realizar una dilución de tal manera que la concentración nominal de partículas resultante es la de un fluido bajo condiciones de equilibrio. El vidrio *Wigner* se derrite, mientras que los geles siguen siendo sólidos debido a que las uniones partícula-partícula no se alteran por el efecto del solvente.

Vidrios atractivos

A altas densidades, los vidrios también pueden ser de naturaleza atractiva, es decir, estabilizado por las uniones pero en una configuración localmente saturada. Esto ocurre cuando las interacciones se complementan con una atracción de corto alcance. La extrapolación a bajas densidades de un vidrio atractivo puede ser llamado gel, si hay una trayectoria continua conectando los dos estados. Sin embargo, para potenciales atractivos simétricamente esféricos de corto alcance, los geles se obtienen sólo a través de una separación de las fases que intervienen, que da lugar a una parte más densa del sistema la cual llega a una eventual detención a una temperatura suficientemente baja.

En este caso, los geles y los vidrios atractivos son conceptualmente muy diferentes

Competencia entre interacciones

Si las partículas presentan interacciones atractivas y repulsivas compitiendo entre sí, por ejemplo, una interacción de de corto alcance de atracción y de largo alcance de repulsión electrostática, la separación de fases macroscópicas pueden ser adelantada por la separación de una micro-fase. Es decir, debido a la formación de clústeres de tamaño finito, que en equilibrio, se convierten en los bloques constitucionales de un estado no ergódico. A bajas densidades, se puede dar lugar a un vidrio Wigner donde los grupos se encuentran atrapados en una forma desordenada en un estado metaestable por la repulsión electrostática, mientras que con el aumento de la densidad de los clústers y el percolado, conduce a estado gel.

Referencias

- [1] F. Wypych and K. G. Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications* (Elsevier Ltd. All, Amsterdam, 2004).
- [2] Alain Meunier, *Clays* (Springer Berlin Heidelberg, New York, 2005).
- [3] Faïza Bergaya, B.K.G. Theng, and Gerhard Lagaly, *Handbook of Clay Science* (Elsevier Science, 2006), p. 1224.
- [4] H Cummins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 3891-3905 (2007).
- [5] E. Trizac, L. Bocquet, R. Agra, J-JWeis, and M. Aubouy, *Journal of Physics Condensed Matter* **14**, 15 (2002).
- [6] Pavia Lampman, Kriz Vyvyan, Donald L Pavia, and George S Kriz, *Introduction to Spectroscopy* (Brooks/Cole, Belmont, 2009).
- [7] Donald L Pavia, Gary Lampman, and George S Kriz, *Introduction to Spectroscopy* (Brooks/Cole, New York, 2001).
- [8] M. Kasha, H.R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi, *Biophysics* 371-392 (2000).
- [9] Clément Sanchez, Beatriz Julián, Philippe Belleville, and Michael Popall, *Journal of Materials Chemistry* **15**, 3559 (2005).
- [10] K S Birdi, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry* (2003).
- [11] Miklos Zrinyi and Zoltan D Horvolgyi, *From Colloids to Nanotechnology* (n.d.).

3. Estado del arte

3.1 Propiedades coloidales de la arcilla Laponite

Las arcillas coloidales surgen recientemente como sistemas complejos enmarcados en un diagrama de fase muy amplio, que comprende estados en fase líquida, gel y vítreo[1-4], los cuales pueden estar ordenados en fases columnares o nemáticas. Muchos de estos estados desordenados puede ser observados en una arcilla tipo *Laponite* (arcilla tipo esmectita sintética), la cual ha sido objeto de un intenso debate después del primer trabajo presentado a la comunidad científica [5]. Actualmente, este tipo de arcilla es ampliamente utilizada como modificadora en las propiedades reológicas en muchas aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo, en la higiene personal, esmaltes cerámicos, revestimientos, pinturas o productos de limpieza [6-8], además también se ha empleado como constituyente en la formación y optimización de películas nanoestructuradas [9,10].

Las láminas de arcilla de *Laponite* son discos de tamaño nanométrico con una relación de aspecto 1:25 (Figura 5.1) y una carga neta de signo opuesto sobre las caras (negativo) y en el borde (positivo) [11]. La complejidad del diagrama de fases, es debida a las múltiples configuraciones que puede adoptar el sistema, desde la floculación, estados desordenados (geles y vidrios) hasta estados ordenados (fases nemáticas). A pesar de los numerosos estudios realizados desde 1995, este diagrama de fases ha sido muy discutido y controvertido. Los primeros estudios realizados [1] reportaron la formación de un gel bajo condiciones muy diluidas, muy por debajo del umbral previsto para la formación de una transición isotrópico-nemática, debido a la presencia de cargas en el electrolito.

Sin embargo, poco después de estos trabajos pioneros, se clarificó que varios mecanismos podrían ser responsables de esta situación, por ejemplo, la baja densidad podría resultar en una repulsión electrostática pura (vidrio Wigner) o en la formación de estructuras conocidas como “casa de cartas”, debido a la unión entre bordes y caras de las láminas en función de su carga diferente [12,13]. Estudios experimentales realizados posteriormente han tratado de dilucidar la naturaleza de este estado, sin embargo durante muchos años diferentes resultados e interpretaciones han sido propuestos.

Esto generó un notable escepticismo en una parte de la comunidad científica acerca de la arcilla Laponite, lo cual ha sido superado hace poco gracias a tres observaciones importantes: (i) la adopción de un estándar y un protocolo para la preparación de la muestra que es esencial a fin de obtener datos reproducibles, entre los cuales se encuentran etapas como la filtración para la eliminación de grandes agregados; (ii) el conocimiento de que la arcilla *Laponite* presenta una dinámica de envejecimiento extremadamente sutil [14], lo cual fue demostrado recientemente e incluso a concentraciones muy bajas de arcilla [15-18], de manera que los datos deben ser comparados en escalas de tiempo similares; y (iii), el entendimiento de que diferentes mecanismos de formación pueden ser posibles en la misma región del diagrama de fases [14].

Teniendo en cuenta estos aspectos cuando se comparan diferentes conjuntos de datos, ahora es claro que la arcilla *Laponite* presente diferentes estados, aún bajo condiciones similares de procesamiento. En agua pura, el estado gel se encuentra a bajas concentraciones de arcilla y los vidrios tipo *Wigner* en las más altas. Con el incremento en la concentración de sal, la

atracción se hace dominante, permitiendo la formación de vidrios atractivos y una separación de fases a nivel macroscópico (floculación o sedimentación) [15,16].

Recientemente, ha sido observado a densidades muy bajas la separación de fases a nivel macroscópico, incluso en ausencia de sal, dentro de una ventana de tiempo de observación bastante prolongada [13]. Estos resultados proporcionan evidencia sobre la formación de *líquidos vacíos* y geles en equilibrio, abriendo nuevas posibilidades para el uso de arcillas coloidales para la construcción de *building-blocks* anisotrópicos en el diseño de materiales auto ensamblados.

Según las razones expuestas anteriormente, es necesario un trabajo integral colaborativo con el fin de aclarar los aspectos controvertidos y reunir esfuerzos para obtener un escenario unificado, complementando los resultados experimentales con los que vienen de la teoría y las simulaciones, tratando de proporcionar directrices para los futuros estudios teóricos y numéricos con el fin de describir mejor los datos experimentales [17].

Así, los resultados aparentemente contradictorios, sobre el diagrama de fases de la arcilla Laponite en varios trabajos bien conocidos por la comunidad científica, ha sido debidos a la comparación imprecisa de la información. En particular, se debe tener en cuenta que las suspensiones de Laponite presentan un fenómeno de envejecimiento y que debe seguirse un estricto protocolo de preparación de las muestras, de tal forma que se puedan obtener resultados confiables y reproducibles, con el objetivo de reducir la variabilidad de resultados que se publican actualmente, como se muestra en la siguiente figura.

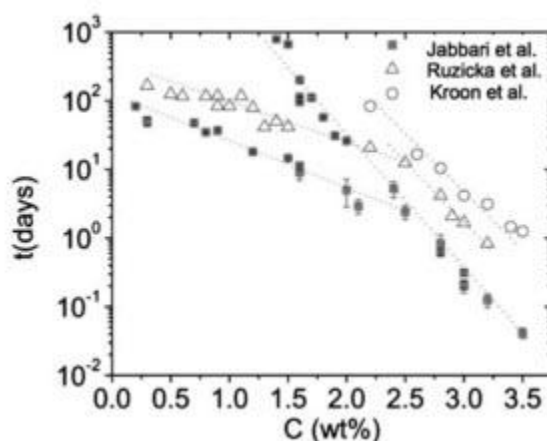


Figura 3.1 Reproducibilidad de los resultados sobre la evolución de fases metaestables de Laponite en dispersiones con agua pura [18]

Una vez que la concentración de sal, la concentración de arcilla y el tiempo de preparación de la dispersión se han controlado, se podría determinar la posición de la muestra en el diagrama de fases, y esperar determinadas fenomenologías.

En el siguiente diagrama de fases se especifican dos de los parámetros de control más importantes, concentración de sal y de arcilla, y el tiempo en el que se han recolectado los datos, que son lo suficientemente largos para no esperar más transiciones de fase macroscópicas.

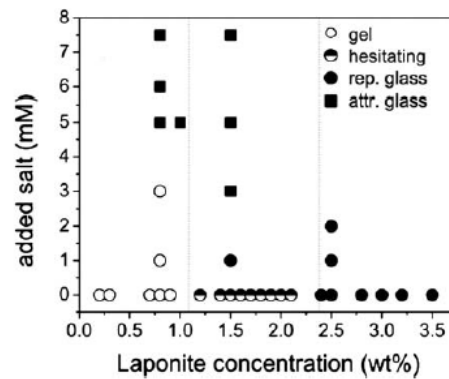


Figura 3.2 Diagrama de fases propuesto para las dispersiones de Laponite en función de la concentración de sal y arcilla [19]

En la figura anterior se diferencian tres fases, sin embargo en la región de baja concentración de sal y concentraciones intermedias de arcilla, no hay consenso en la definición de una fase en particular debido a la información interpretada bajo diferentes técnicas.

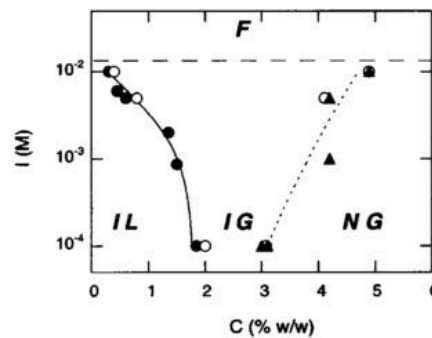


Figura 3.3 Diagrama de fases de dispersiones de Laponite en función de la concentración de arcilla y sal obtenido mediante caracterización reológica (círculos oscuros), osmometría (círculos vacíos) y birrefringencia (triángulos oscuros) [20]

En condiciones de baja concentración de sal, podemos distinguir tres regiones dependiendo de la concentración de arcilla. Para concentraciones menores de 1%, se obtienen un estado de gel, debido a las interacciones atractivas de las láminas [16,21-24]. Se ha podido identificar la anisotropía de este estado y como fase de equilibrio metaestable mediante simulaciones numéricas y mediante SAXS [25].

Un estado vítreo se obtiene a concentraciones mayores de 2% de arcilla, donde las interacciones dominantes son repulsivas., pudiéndose llamar también vidrio Wigner.

Finalmente, para concentraciones mayores de 3% se ha observado la formación de una fase nemática mediante la detección del fenómeno de birrefringencia [21].

Al incrementar el contenido de sal, se evidencia la formación de estados no ergódicos, a bajas y altas concentraciones de arcilla, aunque como se mencionó anteriormente, bajo estas condiciones se presentan mecanismos de detención donde no es posible detectar con precisión la fase estable a la que debería evolucionar el sistema. A bajas concentraciones de arcilla mediante dispersión dinámica de luz se ha encontrado evidencia de vidrios atractivos

[26,27]. A concentraciones de sal mayores de 20 mM ocurre una separación de fases en la forma de flóculos y posterior sedimentación de grandes agregados.

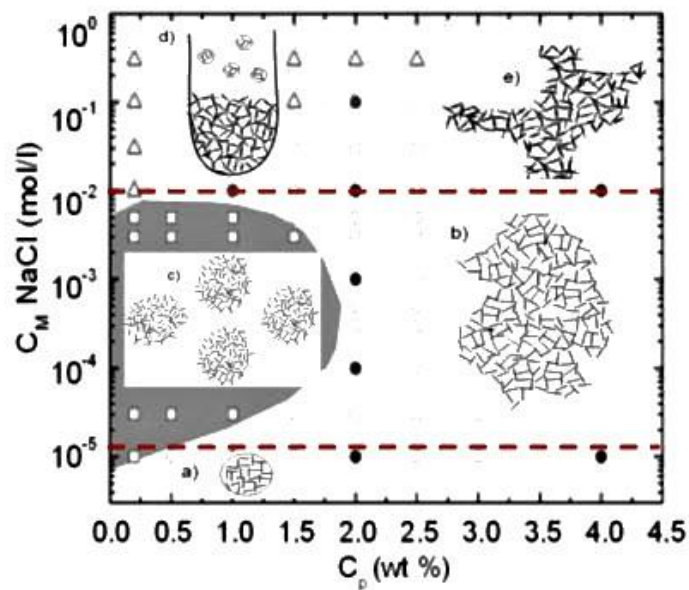


Figura 3.4 Diagrama de fases de dispersiones de Laponite en función de la concentración de sal y arcilla después de tres meses de preparación de las muestras. Se representan pictóricamente (a) vidrios Wigner, (b) estado gel, (c) clústeres, (d) separación de fases y (e) laminas apiladas.

[28]

Finalmente, es claro que se pueden obtener estados de gel o vítreos simplemente variando la concentración de arcilla. El origen de esos estados puede ser atribuido a las atracciones atractivas o repulsivas que están presentes en las dispersiones de Laponite en los regímenes de baja y alta concentración, respectivamente.

3.2 Agregación molecular en sistemas Laponite/colorante catiónico

La agregación molecular de colorantes orgánicos se produce en soluciones acuosas concentradas, aunque la fracción de los agregados moleculares es baja y el tamaño de los agregados se limita a los dímeros y trímeros [29-40]. La carga positiva de los cationes orgánicos contribuye a las fuerzas intermoleculares repulsivas e impide la formación de grandes agregados moleculares en las soluciones, sin embargo, la agregación en superficies sólidas con una superficie de carga negativa es mucho mayor. Las fuerzas de atracción electrostática entre la superficie de carga negativa y los cationes de colorante contribuyen a una mayor concentración en la interfase, además la distribución de la carga de capa afecta a la distribución de los cationes en la superficie de sólidos aniónicos tipo arcilla, así la carga de capa controla con sensibilidad las propiedades espectrales del MB (azul de metileno, por sus siglas en inglés).

Desafortunadamente no se han propuesto métodos experimentales para la identificación y cuantificación de todas las especies de colorante formados sobre la superficie de arcilla. La deconvolución de los espectros de bandas de absorción no tiene ningún significado físico debido a que el espectro de un componente individual depende de muchos parámetros, por ejemplo, de su estructura, el número de las unidades moleculares en el agregado, los ángulos entre los momentos de transición, el medio ambiente químico, etc. Por lo tanto, hay un problema serio en el análisis cuantitativo de la agregación molecular, incluso en sistemas mucho más simples, tales como soluciones de colorante.

A partir de estudios espectroscópicos sobre las especies adsorbidas, se pueden derivar las siguientes conclusiones generales [41]:

- Las interacciones electrostáticas atractivas huésped-anfitrión y repulsivas entre las capas de oxígeno del sólido y los electrones de las moléculas orgánicas, así como las interacciones hidrofóbicas huésped-huésped, son factores importantes que determinan los estados de adsorción.
- La densidad de carga y el tamaño de las especies orgánicas afectan de manera significativa la orientación de las moléculas en el espacio entre capas del material anfitrión.
- La agregación de las especies huésped en el espacio entre láminas del huésped no se origina de su distribución no homogénea, si no desde las interacciones huésped-huésped.
- La rotación y la difusión de las especies huésped dependen de los sistemas huésped-anfitrión.
- Coadsorbatos como por ejemplo surfactantes y disolventes orgánicos pueden alterar los estados de agregación de las especies fotoactivas.

La incorporación de los colorantes a arcillas tipo esmectita se ha logrado mediante un mecanismo de intercambio catiónico, y el análisis térmico de los compuestos de intercalación muestran que los colorantes están inmovilizados y estabilizados.

Agregados moleculares

Los colorantes orgánicos pueden modificar su color y otras propiedades ópticas y químicas en relación con su ambiente químico, y la idea de utilizar colorantes para ayudar a identificar los minerales de arcilla, o de sondear sus propiedades apareció por primera vez hace varias décadas [42].

La agregación molecular se debe a las interacciones hidrofóbicas, que es una tendencia general de moléculas no polares de asociarse físicamente en soluciones acuosas. La de moléculas no polares en agua perturba la red de enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua, resultando en una pérdida de grados de libertad de traslación y rotación del solvente. Este mecanismo se atribuye generalmente a una pérdida de entropía del sistema [43].

Los espectros de absorción de los agregados moleculares de colorantes suelen mostrar grandes diferencias cuando se comparan con los de las moléculas individuales. Las propiedades ópticas de estos agregados se explican por el modelo del excitón molecular (figura 3.5).

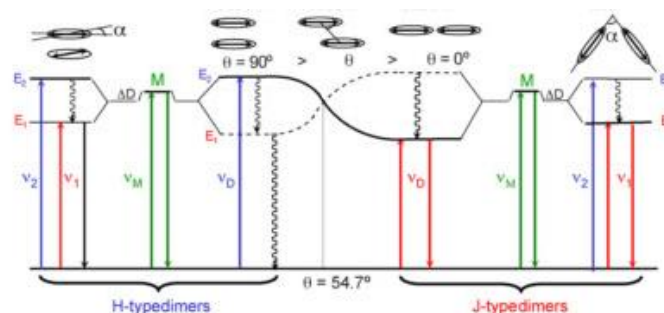


Figura 3.5 Estados electrónicos excitados de dímeros moleculares con diferentes geometrías. Las líneas rectas muestran relajamientos radiativos y las líneas irregulares relajamientos térmicos [34]

Este modelo considera interacciones electrostáticas entre los momentos de transición de las moléculas individuales de colorante, llamado *acoplamiento de excitón* que lleva a la ruptura del estado de excitación electrónica de la molécula, cuya magnitud depende de las distancias entre los dipolos de transición que interactúan y su disposición en el espacio. Los niveles de energía excitados son el resultado de la atracción electrostática y la repulsión entre los momentos de transición.

Hay dos tipos principales de agregados moleculares de colorantes, originalmente asignados de acuerdo con sus propiedades ópticas, pero estrechamente relacionados con su estructura y el tipo de asociación intermolecular. Los agregados tipo H se basan en una asociación intermolecular tipo *sandwich* (figura 3.5, izquierda). Los agregados tipo J, menos frecuentes (figura 3.5, derecha), están formados por las interacciones intermoleculares de cabeza-cola [44].

En los agregados tipo H, los momentos de transición acoplados pueden ser orientados ya sea en modo paralelo o antiparalelo. La orientación antiparalela de un dímero H tiene un estado de energía más bajo, debido a la atracción electrostática entre los momentos de transición. En los agregados tipo J, los momentos antiparalelos resultarán en una mayor energía debido a la repulsión eléctrica. El dipolo resultante en las disposiciones antiparalelas de los momentos de transición es siempre cero y, por lo tanto, las transiciones a tales estados están simétricamente prohibidas. Sólo las transiciones de los estados con orientaciones paralelas están permitidas, que se corresponden con los estados de energía más bajos para los agregados tipo J y los estados de energía más alta para los agregados tipo H [35].

Los agregados H y J perfectos, son simplemente dos estados ideales de todas las formas y las variaciones posibles de los agregados moleculares. Muchos colorantes pueden formar esos agregados, que incluyen las características estructurales de los dos tipos de agregados, H y J.

En tales casos, los agregados moleculares absorben luz con las energías correspondientes a los dos estados de energía. Las asignaciones de las bandas de absorción en las transiciones de baja y alta energía indican las características estructurales de los agregados supramoleculares de colorante. Desafortunadamente, hay serios problemas en la identificación de estructuras de agregados moleculares a partir del espectro cuando varios tipos de agregados están presentes en una mezcla.

Carga de capa de minerales arcillosos

Las dispersiones de los minerales arcillosos contienen partículas laminares o cristalitos compuestos por muchas capas. Las capas individuales tienen una superficie de carga negativa, que es la suma de cargas variables y permanentes. La carga variable se produce en los bordes de las capas de arcilla sobre todo en los grupos hidroxilo, que presentan propiedades ácido-base. La carga permanente se debe a la presencia de diferentes sustituciones isomórficas de los átomos centrales dentro de las láminas octaédricas y/o tetraédricas. Para las esmectitas, el valor de la carga permanente es siempre significativamente superior al de la carga variable, luego, el término "carga de capa" se referirá entonces a la carga permanente [45].

Los cationes intercambiables equilibran la carga superficial negativa de las partículas de arcilla. Las fuerzas electrostáticas atractivas disminuyen con la distancia entre zonas de carga opuesta. Por lo tanto, la distancia entre zonas de carga negativa y cationes es lo más corta posible, teniendo en cuenta las fuerzas opuestas, que están influenciadas por el tamaño y la forma de los cationes, la energía de hidratación, el potencial osmótico, etc.

En consecuencia, se podría esperar que la distribución de los cationes en una partícula de arcilla fuese, en promedio, muy similar a la distribución de la carga de capa. Dado que los cationes inorgánicos son pequeños y forman complejos fuertes con las moléculas de agua, el efecto de la densidad de carga sobre las propiedades de los cationes inorgánicos es insignificante. Sin embargo, la densidad de carga superficial afecta de manera significativa a la distribución de cationes orgánicos de gran tamaño en la superficie del mineral y la disposición y su orientación molecular [46].

Por otra parte, la medida de la distribución de los cationes orgánicos de gran tamaño puede proporcionar información valiosa sobre la carga negativa de la capa. Esta es la base del *método de alquilamonio* para la determinación de la carga de capa, que se puede calcular a partir de la medida de las distancias basales entre complejos de arcilla se puede predecir la estructura y distribución de las interfases de los cationes alquilamonio [47]. Además, la elección de minerales con una carga determinada puede ser muy útil para la preparación de materiales con aplicaciones específicas [48].

Agregación de colorantes en dispersiones de arcilla: tipos de agregados moleculares de colorantes

El azul de metileno (MB) es el colorante catiónico que se ha utilizado con mayor frecuencia en el estudio de las propiedades espectrales de dispersiones de colorante y arcilla. La adsorción de MB se ha aplicado para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y la superficie específica de los minerales de la arcilla [45]. Sin embargo, cualquiera de estos métodos no dan resultados fiables o sus aplicaciones son muy limitadas con respecto al tipo de muestra, las propiedades, la pureza y las composiciones.

Las soluciones acuosas diluidas de MB absorben la luz a 665 nm y una menor absorción se produce también alrededor de 605 nm, por lo general como un hombro débil. La adición de un

mineral de arcilla siempre provoca cambios significativos en el espectro del colorante, incluyendo la desaparición de la banda principal y la aparición de nuevas bandas, frecuentemente a menores longitudes de onda (Figura 3.6a). Las bandas en torno a 600 nm y 570 nm han sido asignadas a dímeros H y a agregados tipo H de mayor tamaño, respectivamente.

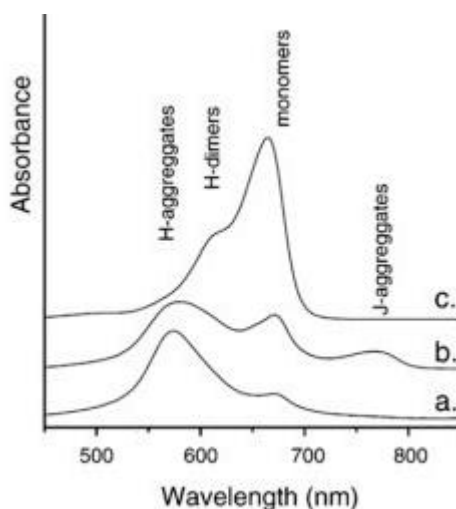


Figura 3.6 Espectro de absorción visible de azul de metileno en solución (c) y en dispersiones de montmorillonita con diferentes concentraciones de colorante (a) y (b) [29]

Teniendo en cuenta la teoría del excitón, la posición de la banda y la forma dependen del número y la disposición relativa de las moléculas que interactúan y sus momentos de transición en el agregado molecular. Por lo tanto, las energías de las transiciones observadas son variables y pueden diferir de los valores mencionados anteriormente. Una banda a longitudes de onda mayor (alrededor de 760 nm) aparece con menor frecuencia (figura 6b) y se le ha asignado a los agregados tipo J o a una forma ácida compuesta de cationes protonados bivalentes de MB. Han habido varios argumentos para ambas posibilidades, y no hay acuerdo sobre las interpretaciones de esta banda. El principal argumento para la protonación bivalente de MB es la posición de la banda, que es similar a la observada en soluciones acuosas muy ácidas de MB. Sin embargo, hay importantes hechos que no son compatibles con la existencia de una forma ácida de MB en dispersiones de arcilla diluidas: 1) El MB es una base muy débil y sólo reacciona en soluciones de ácidos fuertes para producir pequeñas cantidades de cationes protonados [29]. El valor de pK_a para MBH^{2+} es <1 , acercándose a 0, lo que indica que la especie de MBH^{2+} es un ácido fuerte, además la banda a 760 nm se observa normalmente en dispersiones de MB y arcilla con pH neutro. 2) Las concentraciones de colorante en dispersiones de colorante y arcilla son generalmente bajas (en torno al 10^{-5} - 10^{-6} mol/dm³). Del mismo modo, las concentraciones de arcilla en las dispersiones también son muy bajas, por ejemplo, del 1%. La banda alrededor de 760 nm también aparece en condiciones básicas, tales como en las dispersiones de Laponite [49].

Los cationes intercambiables ácidos no contribuyen significativamente a la formación de especies de MB, que absorben la luz a longitudes de onda mayores. Por otro lado, la banda de baja energía aparece de forma inesperada en las dispersiones de esmectitas saturadas de K^+ , NH_4^+ , Cs^+ y Rb^+ . Estos cationes tienen pH neutro debido a su bajo poder de polarización, tienen bajas energías de hidratación y fuerte fijación a la superficie basal de minerales de arcilla [29] y la fuerte asociación electrostática entre cationes y la superficie de arcilla puede afectar a las

reacciones de intercambio iónico con MB. Los agregados tipo H de MB de gran tamaño con un perfecto apilamiento de tipo sándwich puede no ser capaz de intercambiar de manera eficiente cationes inorgánicos, que se adhieren fuertemente a la superficie de arcilla. Todo ello puede conducir a la desestabilización de los ensambles moleculares ordenados (como los agregados tipo H), y la formación de agregados moleculares con un apilamiento imperfecto. Tales agregados moleculares desordenados absorberían luz en longitudes de onda inferiores y superiores, es decir, con las características tanto de los agregados tipo H como de los J [29].

La agregación molecular de colorantes a menudo tiene lugar cuando la arcilla está infrasaturada con cationes de colorante (es decir, baja relación colorante/arcilla). Por ejemplo, el MB forma sobre todo agregados tipo H en montmorillonita.

La hipótesis de la reacción de transferencia de carga se ha discutido en varios artículos y ha sido descrita en detalle recientemente [50]. La hipótesis consiste en que una reacción de transferencia de carga entre la superficie de arcilla y el colorante es esencial y específica para los minerales de arcilla con átomos basales de oxígeno altamente básicos. La teoría de la reacción de transferencia de carga, sin embargo, no ha sido ampliamente aceptada, ya que no explica o es contradictoria con las siguientes observaciones experimentales:

- Algunos colorantes catiónicos reaccionan de una manera similar en diferentes sistemas de reacción química aunque muestran características espectrales muy similares. Por ejemplo, los agregados tipo H de MB con características espectrales similares fueron demostrados en soluciones de polímeros aniónicos, en ácidos nucleicos y en otras biomoléculas ([51]. La teoría de una reacción de transferencia de carga nunca se ha sugerido como una explicación de fenómenos similares sobre plantillas de reacción que no son de arcilla.
- Se espera una mayor basicidad de átomos de oxígeno basales para los minerales de arcilla con las sustituciones en las capas de tetraedros. Por lo tanto, de acuerdo con la hipótesis de la reacción de transferencia de carga, se esperaría mayor efecto metacrómico para esmectitas cargadas tetraédricamente, sin embargo, se observó un bajo efecto metacrómico en algunas saponitas, que están cargadas octaédricamente y con baja densidad de carga [46].

La prueba que apoya la agregación molecular como la causa de los cambios espectrales de los colorantes de tipo catiónico, se puede deducir del estudio espectroscópico de la adsorción competitiva de tioflavina T y amarillo de acridina, y MB y naranja de acridina [45]. La comparación de los espectros para sistemas con dos colorantes con los que contienen un solo colorante muestra la falta de aditividad de los espectros, lo cual se corresponde con la formación de agregados moleculares mixtos.

La existencia de agregados moleculares en condiciones de baja relación colorante/arcilla se pueden explicar en términos del mecanismo de reacción. Las reacciones de agregación molecular del colorante y adsorción, que se produce de forma casi instantánea, se completa antes que la mezcla de la solución de colorante con la dispersión de arcilla haya terminado. En consecuencia, las partículas de arcilla no están cubiertas de forma homogénea con cationes de colorante, si no que la superficie de arcilla está cubierta por islas de agregados de colorante moleculares, como se ha probado directamente para el sistema del colorante cianina/mica por microscopía de fuerza atómica (AFM) [52]. La rápida adsorción de los cationes de colorantes y su distribución inicial no homogénea está apoyada por nuevas observaciones. La adsorción de MB sobre arcilla incluye dos procesos cualitativamente diferentes. En primer lugar, el agregado de colorante se produce casi instantáneamente en las proximidades de las partículas coloidales de arcilla, es decir, dentro de la doble capa eléctrica. En segundo lugar, después de una

agregación molecular casi instantánea, comienza la descomposición de los agregados moleculares de colorante [46,53], que se produce lentamente, durante horas o días, alcanzando las superficies basales de arcilla. Para el caso de MB, la descomposición de los agregados moleculares formados inicialmente se observa principalmente en las arcillas con carga de capa baja y en las superficies de densidad de carga alta, se forman y estabilizan los agregados tipo H en vez de descomponerse. También se plantea la existencia de dos procesos de adsorción de colorante como un proceso competitivo de las moléculas de agua y la arcilla, que puede conducir a la presencia del colorante en la superficie basal o en zonas de doble capa eléctrica, rodeados por moléculas de agua y no en contacto directo con superficies de arcilla, aunque en el caso de esmectitas con carga tetraédrica, se produce preferentemente la asociación directa entre los cationes de colorante y los átomos basales de oxígeno, pudiendo inhibir parcialmente la agregación molecular [46]. Las bandas de absorción observadas a 670 y 655 nm fueron asignadas a los monómeros de MB interactuando con los átomos de oxígeno de la superficie y los monómeros en la doble capa eléctrica, respectivamente [29].

También se ha postulado una Influencia secundaria o indirecta de la carga de capa de arcilla sobre la agregación de colorante. Según esta hipótesis, la magnitud de la carga de capa afecta a las propiedades coloidales de las dispersiones de arcilla, es decir, la asociación entre las partículas de arcilla. Las diferentes propiedades del coloide deberían dar lugar a variaciones en la cantidad accesible de área superficial de arcilla para cualquier adsorción inicial del colorante. Esta suposición se basa en el hecho de que las esmectitas de elevada carga de capa forman cuasi-cristales más grandes, luego, una menor área de superficie fomentaría fenómenos difusivos del colorante dentro de la estructura del sólido que impulsaría la agregación de colorante [54].

Montmorillonitas de carga reducida con carga muy baja (50% de la inicial) presentan áreas de superficie significativamente reducidas, por lo tanto, se esperaría la agregación mejorada del colorante, sin embargo, la agregación de colorante no es observada comúnmente en las dispersiones de tales especímenes (figura 3.7).

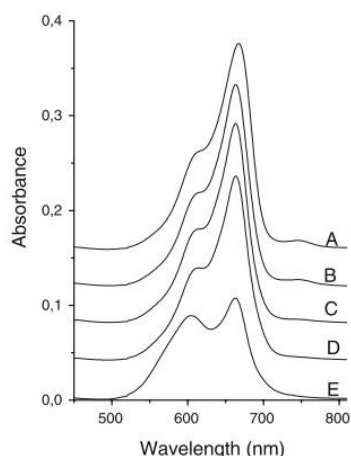


Figura 3.7 Espectro de absorción del colorante oxacina en dispersiones de montmorillonita con diferentes cargas de capa, de menor (A) a mayor (E)[35]

Orientación del colorante molecular

La estructura y la orientación molecular de los agregados moleculares en varias superficies e interfases se ha determinado a través de modernos métodos físicos, como la medida de generación de segundo armónico, la aplicación de espectroscopía de polarización lineal, la

microscopía de fuerza atómica, etc. Sin embargo, la orientación de las moléculas en la interfase colorante-mineral ha sido identificada claramente hace poco tiempo [55].

La suposición de que las moléculas de colorante se disponen en la superficie de arcilla exclusivamente en forma paralela era común en trabajos anteriores y sobre la base de esta hipótesis, algunos científicos cuestionaron la agregación de colorante en la superficie basal de arcilla [56]. Se supuso que la agregación molecular tendría lugar sólo en la "superficie externa", aunque el estado de las partículas de arcilla en las dispersiones no se ha analizado, y el término "superficie externa" no estaba bien definido en estos estudios. Por ejemplo, el espaciado basal de 1,8 nm determinado para MB/montmorillonita fue interpretado como dos capas de cationes de MB que yacen en el espacio entre capas [29].

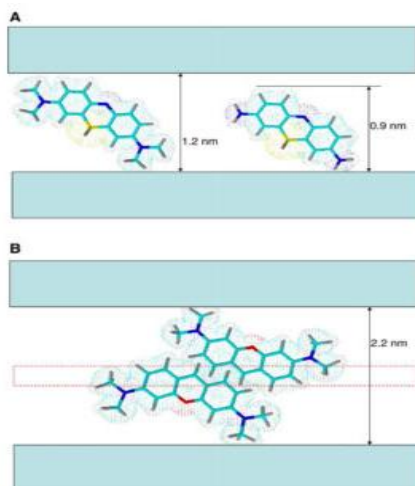


Figura 3.8 Modelo del apilamiento del MB en los espacios interlaminares de montmorillonita, A) agregados tipo J y B) agregados tipo H [43]

La formación de agregados moleculares de gran tamaño en las superficies planas puede ser obtenida mediante una orientación inclinada de las moléculas y, en algunos casos, una orientación casi perpendicular. Sólo la orientación inclinada es adecuada para la formación de grandes agregados moleculares en las superficies y, al mismo tiempo, proporcionando una interacción electrostática entre la superficie cargada negativamente y cada catión de colorante adsorbido. La orientación inclinada se ha demostrado con métodos directos y el aumento del ángulo de orientación se asocia siempre con la formación de agregados moleculares. Un modelo similar para la orientación molecular de MB fue adoptado en los estudios posteriores sobre sólidos MB/arcilla sintetizados mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, donde se calculaba la distancia interplanar de las láminas de arcilla y se extrapolaba a la cantidad de moléculas en esa región (figura 9).

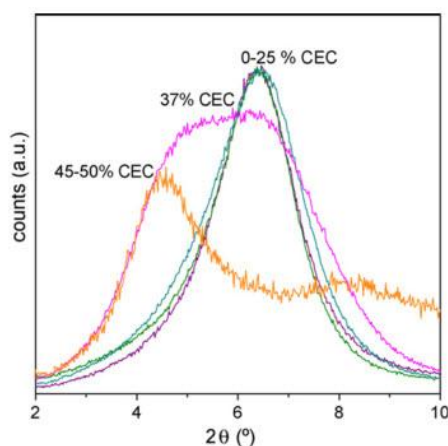


Figura 3.9 Picos de difracción del plano 001 de sistemas Laponite/Rodamina 6G, con diferentes cantidades de colorante intercalado [57]

Referencias

- [1] a. Mourchid, a. Delville, J. Lambard, E. LeColier, and P. Levitz, *Langmuir* **11**, 1942-1950 (1995).
- [2] Yuanqiao Rao, *Particuology* (2010).
- [3] Emanuela Bianchi, Julio Largo, Piero Tartaglia, Emanuela Zaccarelli, and Francesco Sciortino, *Physical Review Letters* **97**, 1-4 (2006).
- [4] H Cummins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 3891-3905 (2007).
- [5] Dudley W Thompson and James T Butterworth, *Journal of Colloid and Interface Science* **151**, 236-243 (1992).
- [6] C. Wilhelm, F. Elias, J. Browaeys, A. Ponton, and J.-C. Bacri, *Physical Review E* **66**, 1-13 (2002).
- [7] M Janek, *Applied Clay Science* **19**, 121-130 (2001).
- [8] J Labanda and J Llorens, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **249**, 127-129 (2004).
- [9] Bettina V. Lotsch and Geoffrey a. Ozin, *Advanced Materials* **20**, 4079-4084 (2008).
- [10] D Bhattacharjee, Syed Arshad Hussain, S Chakraborty, and R.A. Schoonheydt, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **77**, 232-237 (2010).
- [11] Thomas J Pinnavaia and P A Schroedert, *J. Phys. Chem Solids* **57**, 1897-1906 (1996).
- [12] Y Joshi, G.Ranjith K. Reddy, Ajit L. Kulkarni, Nishant Kumar, and Raj P. Chhabra, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **464**, 469-489 (2008).
- [13] Jason P. Rich, Gareth H. McKinley, and Patrick S. Doyle, *Journal of Rheology* **55**, 273 (2011).
- [14] B Ruzicka, Emanuela Zaccarelli, Laura Zulian, Roberta Angelini, Michael Sztucki, Abdellatif Moussaïd, Theyencheri Narayanan, and Francesco Sciortino, *Nature Materials* **10**, 56-60 (2010).
- [15] Ravi Kumar Pujala, Nisha Pawar, and H B Bohidar, *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids* **27**, 5193-203 (2011).
- [16] H Cummins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 3891-3905 (2007).
- [17] Ravi Kumar Pujala, Nisha Pawar, and H B Bohidar, *The Journal of Chemical Physics* **134**, 194904 (2011).

- [18] S. Jabbari-Farouji, Hajime Tanaka, G. Wegdam, and Daniel Bonn, *Physical Review E* **78**, 1-10 (2008).
- [19] F. Shayeganfar, S. Jabbari-Farouji, M. Movahed, G. Jafari, and M. Tabar, *Physical Review E* **81**, 1-7 (2010).
- [20] a. Mourchid, E. Lécolier, H. Van Damme, and P. Levitz, *Langmuir* **14**, 4718-4723 (1998).
- [21] N Ravikumar, K Muralidhar, and Y Joshi, *Applied Clay Science* **42**, 326-330 (2008).
- [22] a. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. LeColier, and P. Levitz, *Langmuir* **11**, 1942-1950 (1995).
- [23] Philippe Mongondry, Jean François Tassin, and T Nicolai, *Journal of Colloid and Interface Science* **283**, 397-405 (2005).
- [24] B Ruzicka, L Zulian, and G Ruocco, *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids* **22**, 1106-11 (2006).
- [25] Erwan Paineau, Isabelle Bihannic, Christophe Baravian, Adrian-Marie Philippe, Patrick Davidson, Pierre Levitz, Sérgio S Funari, Cyrille Rochas, and Laurent J Michot, *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids* **27**, 5562-5573 (2011).
- [26] T Nicolai, *Journal of Colloid and Interface Science* **244**, 51-57 (2001).
- [27] Bernhard Ferse, Sven Richter, Karl-Friedrich Arndt, and Andreas Richter, *Macromolecular Symposia* **254**, 378-385 (2007).
- [28] Andrey Shalkevich, Anna Stradner, Suresh Kumar Bhat, François Muller, and Peter Schurtenberger, *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids* **23**, 3570-80 (2007).
- [29] A. Czímerová, J. Bujdák, and A. Gáplovsky, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **243**, 89-96 (2004).
- [30] Makoto Ogawa, Ryo Kawai, and Kazuyuki Kuroda, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 16218-16221 (1996).
- [31] S Ohline, *Chemical Physics Letters* **346**, 9-15 (2001).
- [32] Adriana Czímerová, Lubos Jankovic, and J. Bujdák, *Journal of Colloid and Interface Science* **274**, 126-32 (2004).
- [33] a. Ghanadzadeh, a. Zeini, a. Kashef, and M. Moghadam, *Journal of Molecular Liquids* **138**, 100-106 (2008).
- [34] F. López Arbeloa, V. Martínez, T. Arbeloa López, and I. López Arbeloa, *Journal of Photochemistry and Photobiology C* **8**, 85-108 (2007).
- [35] J. Bujdák and N. Iyi, *Applied Clay Science* 157-165 (2009).

- [36] S. Salleres, F. López Arbeloa, V. Martínez, T. Arbeloa López, and I. López Arbeloa, *Journal of Colloid and Interface Science* **321**, 212-219 (2008).
- [37] N Miyamoto, R Kawai, K Kuroda, and M Ogawa, *Applied Clay Science* **16**, 161-170 (2000).
- [38] J. Bujdák, F. López Arbeloa, and N. Iyi, *Langmuir* **18**, 1851-1859 (2002).
- [39] V. Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, and I. López Arbeloa, *Chemistry of Materials* **17**, 4134-4141 (2005).
- [40] F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, and I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. B* **108**, 20030-20037 (2004).
- [41] Makoto. Ogawa and Kazuyuki. Kuroda, *Chemical Reviews* **95**, 399-438 (1995).
- [42] S Yariv and I Lapides, *Journal of Materials* **8**, (2000).
- [43] J. Bujdák, A. Czímerová, and N. Iyi, *Thin Solid Films* **517**, 793-799 (2008).
- [44] F. López Arbeloa and V. Martínez, *Clay Minerals* **41**, 1407-1416 (2006).
- [45] A. Czímerová, J. Bujdák, and R. Dohrmann, *Applied Clay Science* **34**, 2 - 13 (2006).
- [46] A. Čeklovský, A. Czímerová, K. Lang, and J. Bujdák, *Journal of Luminescence* **129**, 912-918 (2009).
- [47] Qian Liu, Shuiyan Zhang, Dejun Sun, and Jian Xu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **355**, 151-157 (2010).
- [48] A. Czímerová, J. Bujdák, and N. Iyi, *Journal of Colloid and Interface Science* **320**, 140-151 (2008).
- [49] Brahim Brahimi, Pierre Labbe, and Gilbert Reverdy, *Langmuir* **8**, 1908-1918 (1992).
- [50] Z. Yermiyahu, I. Lapides, and S Yariv, *Applied Clay Science* **37**, 1 - 11 (2007).
- [51] Mohd Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, and Anees Ahmad, *Journal of Hazardous Materials* **177**, 70-80 (2010).
- [52] H Yao, *Surface Science* **546**, 97-106 (2003).
- [53] Alexander Čeklovský, Adriana Czímerová, Kamil Lang, and J. Bujdák, *Pure and Applied Chemistry* **81**, 1385-1396 (2009).
- [54] A Gürses, *Journal of Colloid and Interface Science* **269**, 310-314 (2004).
- [55] T Fujita, N. Iyi, and Z Klapyta, *Materials Research Bulletin* **36**, 557-571 (2001).
- [56] J. Bujdák and N. Iyi, *J. Phys. Chem. B* **109**, 4608-4615 (2005).

- [57] F. López Arbeloa, V. Martínez, S. Salleres, C. Corcóstegui, and I. López Arbeloa, *Materials Chemistry and Physics* **116**, 550-556 (2009).

4. Objetivos

Ha sido demostrado por numerosos autores la relación directa entre la fuerza iónica y la concentración del sólido en las propiedades coloidales de dispersiones de nanopartículas.

Luego, un objetivo de este trabajo será la cuantificación y su validación estadística de estas relaciones, específicamente estableciendo como variable respuesta la distribución de tamaño de partícula de la suspensión.

Los fenómenos de adsorción y agregación molecular están directamente relacionados con la cantidad y tipo de área superficial del adsorbato.

De acuerdo con lo anterior, se determinará cualitativamente el tipo de especies moleculares formadas en función de las características coloidales de la suspensión.

De este modo el presente proyecto de investigación reúne características de un estudio i) exploratorio, en tanto se pretende ganar un panorama general del tema y ii) correlacional, ya que tiene como propósito medir el grado de relación que existe entre dos o más conceptos o variables. Sin embargo, se escapa al alcance de un estudio explicativo, debido a que no se responde a las causas de los eventos físicos tratados.

5. Metodología

5.1 Materiales

Laponite [1]

Laponite es una arcilla sintética del tipo esmectita (CAS No. 53320-86-8) con una estructura y composición similar a la arcilla natural hectorita.

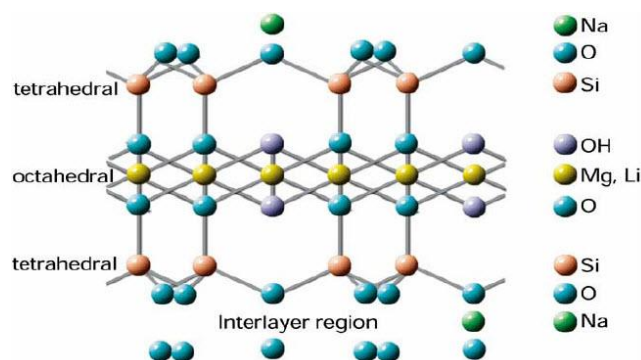


Figura 5.1 Estructura laminar de la arcilla sintética Laponite

Es un hidrosilicato de magnesio laminar, perteneciente a la familia de los filosilicatos. La fórmula empírica $(\text{Na}_{0,7}^+ [(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0,7-})$ describe la presencia átomos de oxígeno y grupos hidroxilo, mientras que los átomos de magnesio en las posiciones tetraédricas son parcialmente sustituidos por átomos de litio, proporcionando una carga neta negativa balanceada por cationes interlaminares, predominantemente de sodio. De esta forma su capacidad de intercambio catiónico es de 0,95 meq/g que, de acuerdo con su tamaño, se traduce en una densidad de carga de $0,014 \text{ e}/\text{\AA}^2$.

Una vez dispersada en agua, la Laponite se hidrata y expande. La liberación de los iones de Na^+ conduce al desarrollo de la carga negativa en las superficies del sólido y una protonación de los grupos OH en los bordes de cada cristal, generándose una carga positiva. De esta forma, la Laponite forma una suspensión coloidal de partículas cargadas con forma de disco, con un diámetro de 25 nm y 1 nm de ancho, con cargas negativas en las caras y positivas en los bordes. Su densidad es de $2,53 \text{ g/cm}^3$ y el área superficial determinada mediante la técnica BET es de 370 g/m^2 .

Este material es producido Rockwood Specialties Inc. como un polvo fino, en el cual las partículas de Laponite están formadas por apilamientos de láminas unidas entre sí por fuerzas electrostáticas al compartir iones de sodio en las regiones interlaminares. De las referencias producidas por esta compañía, la utilizada fue la XLG, que se caracteriza por un contenidos muy bajos de metales pesados y materia microbiológica, además su uso está aprobado en aplicaciones cosméticas y farmacéuticas, donde el principal objetivo en su uso es el control de las propiedades reológicas de las formulaciones.

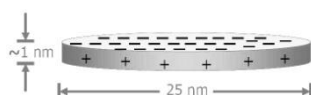


Figura 5.2 Partícula individual de Laponite

Azul de metileno

El azul de metileno (C.I. Basic Blue 9, CAS No. 122965-43-9) es un colorante catiónico de la familia tiazina, su fórmula química es $[C_{16}H_{18}N_3S]^+ Cl^-$ y su peso molecular es 319,85 g/mol. Es un polvo fino de color verde, de alta solubilidad en agua y en solución se torna azul. Ha sido usado desde finales del siglo XIX en la tinción de seda, pero debido a su baja resistencia a luz se dejó de utilizar en el teñido de textiles y hoy su uso se limita a fines analíticos en la determinación de grupos aniónicos.

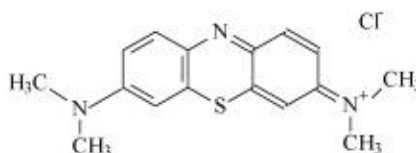


Figura 5.3 Estructura molecular del azul de metileno

Se utilizó azul de metileno proporcionado por Sigma-Aldrich, con una pureza del 99% y lote # 03916BE.

La sal utilizada para modificar la fuerza iónica es cloruro de sodio grado analítico, con una pureza superior al 99,5% y proporcionado por Merck KGaA.

5.2 Métodos

Diseño de experimentos

De acuerdo con la hipótesis de trabajo establecida en los objetivos, se prepararon dispersiones de arcilla variando en dos niveles dos factores que tienen influencia directa en las propiedades coloidales de la arcilla: 1) la concentración de sal para modificar la fuerza iónica de la solución y 2) la concentración de arcilla en la dispersión para modificar el volumen de interacción de las partículas individuales, además del área disponible del sólido para efectuar el intercambio iónico con las moléculas de colorante.

Un tercer factor en el diseño del experimento, también a dos niveles, fue la concentración de azul de metileno en la dispersión, con el objetivo de evidenciar la extensión del fenómeno de intercalación de especies moleculares previamente agregadas.

A este tipo de ejecución experimental se le denomina diseño factorial completo 2^3 , donde se utilizan tres factores a dos niveles cada uno, siendo necesarias 8 ejecuciones experimentales, cada una en condiciones diferentes, para obtener el efecto de cada factor y las interacciones entre ellos.

La siguiente tabla ilustra el número de muestras de acuerdo con los tres factores considerados, cada uno a dos niveles:

Tabla 5.1 Nomenclatura de muestras en función de los factores y niveles

Muestra	Concentración de arcilla (% w/w)	Concentración de NaCl (M)	Concentración de MB (M)
1	2,5	1,50E-03	1,50E-04
2	2,5	1,50E-03	1,50E-06
3	2,5	0	1,50E-04
4	2,5	0	1,50E-06
5	0,3	1,50E-03	1,50E-04
6	0,3	1,50E-03	1,50E-06
7	0,3	0	1,50E-04
8	0,3	0	1,50E-06

Cada muestra se replicó 3 veces con el objetivo de verificar el error experimental, para un total de 27 ejecuciones. La concentración de sal sirvió para bloquear las ejecuciones, de modo que se prepararon dos soluciones de sal de las que se partió para obtener todas las dispersiones. Dentro de cada bloque de experimentación el orden de las ejecuciones fue aleatorio.

La elección de los niveles se hizo con el siguiente criterio:

- 1) Concentración de cloruro de sodio: el nivel inferior corresponde al agua destilada sin adición del electrolito y el nivel superior corresponde a una concentración donde a cualquier concentración de Laponite permite ubicarse por debajo de la zona de floculación del diagrama de fases y a la vez obtener estados de líquido isotrópico o de gel.
- 2) Concentración de arcilla: de acuerdo con el diagrama de fases de la arcilla, el nivel inferior permite obtener una fase de líquido isotrópico y el superior de gel isotrópico, independientemente de la fuerza iónica de la solución, es decir, de la concentración de sal en la dispersión.
- 3) Concentración de MB: de acuerdo con la literatura, la concentración elegida en el nivel inferior no fomenta reacciones de agregación molecular de dimerización o de agregados superiores, estando todas las moléculas dispersas y con alta movilidad, sin embargo, para el nivel superior sí se presentan agregados tipo J y H, aunque su estimación cuantitativa no se ha registrado con claridad.

Preparación de dispersiones

De acuerdo con la poca concordancia de datos reportados en la literatura con respecto a las propiedades coloidales de la Laponite, se ha seguido una metodología de preparación de las dispersiones propuesta por varios autores [2,3][4].

Inicialmente se secó todo el polvo de Laponite necesario para los experimentos durante 4 horas a 100°C, luego se almacenó en un desecador y se retiraba la cantidad necesaria justo cuando se iban a preparar a las muestras.

En un vaso de precipitados se añadían 200 ± 2 mL de agua ultrapura, y sobre un agitador magnético a 600 RPM se añadió la arcilla: 5,000 g para el nivel superior y 0,600 g para el nivel inferior. La dispersión se dejaba en agitación durante dos horas y después se añadía el MB

previamente solubilizado en agua ultrapura. El sistema arcilla/MB se dejaba en agitación a 200 RPM durante dos horas más.

Una vez se daba por terminada la reacción de intercambio iónico, se filtraba la dispersión utilizando membranas de nylon de 0,45 μm y se establecía a partir de este instante el tiempo cero de envejecimiento de la muestra.

De acuerdo con los reportes publicados sobre la maduración del sistema y el desarrollo de una fase metaestable [2,4-7], se hicieron las medidas después de 48 horas de preparado el material.

Software

Para el análisis estadístico de la información y la aleatorización de la ejecución experimental se utilizó el software estadístico *Minitab*®, versión 16.1.0.

Para el análisis de la distribución de tamaño de partícula obtenida mediante Dispersión Dinámica de luz, se utilizó el software *Zetasizer Software* de la casa fabricante del equipo, Malvern Instruments Ltd. que contiene los algoritmos necesarios para la conversión de los datos de la función de correlación a la distribución de tamaño en número.

Caracterización

Dispersión Dinámica de Luz

La Dispersión dinámica de luz (DLS por sus siglas en inglés), también referida como espectroscopia de correlación de fotones o dispersión casi-elástica de luz, es una técnica que mide el tamaño de partículas en el rango submicrométrico.

DLS mide el movimiento browniano y lo relaciona al tamaño de las partículas. A mayor el tamaño de las partículas, menor velocidad del movimiento y a menor tamaño, más rápido serán *disparadas* debido a la colisión con las moléculas. La temperatura debe ser conocida precisamente debido a que la viscosidad, o la resistencia al movimiento de esas partículas, está directamente relacionada con la temperatura. La velocidad de las partículas bajo un régimen browniano es definida por una propiedad llamada coeficiente de difusión translacional, luego, utilizando la ecuación de Stokes-Einstein, sería posible determinar el tamaño de una partícula.

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (1)$$

donde:

$d(H)$ = diámetro hidrodinámico, k = constante de Boltzmann, T = temperatura absoluta, η = viscosidad del medio y D = coeficiente de difusión translacional.

Nótese que el tamaño está asociado a una partícula de forma esférica. De acuerdo con la relación establecida por la dispersión Rayleigh, si el diámetro de las partículas es pequeño comparado con la longitud de onda de una radiación incidente, $d < \lambda/10$, la radiación dispersada será igual de intensa (I) en todas las direcciones, de modo que $I \propto d^6 \propto (\lambda/4)$. Luego, una partícula de 50 nm dispersará la luz un millón de veces más que una partícula de 5 nm.

Es posible medir directamente el espectro de frecuencias contenido en las fluctuaciones de intensidad debidas al movimiento browniano utilizando un aparato llamado correlacionador, que es básicamente un comparador de dos señales diferentes o de una misma señal en diferentes periodos de tiempo. En un régimen browniano, si la intensidad de la señal en un tiempo es comparada consigo misma en otro periodo muy lejano, es obvio que las señales no estarán correlacionadas de modo alguno, sin embargo, si la señal a un tiempo t es comparada

con otra a un tiempo $t+\delta t$ habrá una correlación fuerte entre ambas señales. Este tiempo es generalmente del orden de los microsegundos. Luego, la función de correlación $G(\tau)$ de la intensidad dispersada será:

$$G(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = A[1 + Be^{-2\Gamma\tau}] \quad (2)$$

donde:

τ = tiempo entre las señales [s], A = línea base de la correlación, B = intercepto de la función de correlación.

$$\Gamma = Dq^2 \quad (3)$$

$$q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_p} \right) \text{Sen} \frac{\theta}{2} \quad (4)$$

donde:

n = índice de refracción del material, λ_0 = longitud de onda de la radiación incidente [nm] , y θ = ángulo de dispersión [rad].

El equipo utilizado fue un Malvern Zetasizer Nano ZS, que utiliza un láser de He-Ne con longitud de onda de 632,8 nm, de 4 mV. Todas las medidas fueron hechas a 25 °C, el índice de refracción del material fue establecido en 1,34 y del dispersante en 1,330, con una viscosidad de 0,8872 cP.

Espectroscopia de absorción VIS

Para las medidas de espectroscopia de absorción VIS se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550, en un rango entre 400 y 800 nm, a una velocidad de 100 nm/min y tomando medidas promediadas cada 0,2 nm.

Referencias

- [1] Rockwood Additives Ltd, *Laponite® Technology Presentation* (Cheshire, 2009), p. 58.
- [2] S. Jabbari-Farouji, Hajime Tanaka, G. Wegdam, and Daniel Bonn, *Physical Review E* **78**, 1-10 (2008).
- [3] F. Shayeganfar, S. Jabbari-Farouji, M. Movahed, G. Jafari, and M. Tabar, *Physical Review E* **81**, 1-7 (2010).
- [4] B Ruzicka and Emanuela Zaccarelli, *Soft Matter* **7**, 1268 (2011).
- [5] a. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. LeColier, and P. Levitz, *Langmuir* **11**, 1942-1950 (1995).
- [6] Philippe Mongondry, Jean François Tassin, and T Nicolai, *Journal of Colloid and Interface Science* **283**, 397-405 (2005).
- [7] B Ruzicka, L Zulian, and G Ruocco, *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids* **22**, 1106-11 (2006).

6. Resultados

Con el objetivo de facilitar el análisis de la información se vuelve a mostrar la matriz de experimentación y su nomenclatura.

Tabla 6.1 Nomenclatura de muestras en función de los factores y niveles (-= nivel inferior, += nivel superior)

Muestra	Concentración de arcilla (% w/w)	Concentración de NaCl (M)	Concentración de MB (M)
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-

6.1 Dispersión dinámica de luz

De las propiedades coloidales, la característica que se ha elegido como indicadora del estado de la suspensión del material híbrido sintetizado ha sido la distribución de tamaño de partícula (DTP) teniendo en cuenta el número de partículas en porcentaje.

A continuación se presentan los resultados de la DTP en grupos de cuatro muestras, con el objetivo de establecer cualitativamente el efecto de cada uno de los factores escogidos en la experimentación.

Alta concentración de Laponite

En las figuras 6.1 y 6.2 se evidencia el efecto de la concentración de la sal y el colorante en la dispersión. A altas concentraciones de sal el efecto de la concentración de colorante es mínimo, sin embargo, cuando no hay sal en la solución la fuerza iónica del sistema proviene de la disolución del MB, que aporta gran cantidad de iones Cl^- . En las muestras 1 y 2, alta concentración de sal y Laponite, se forman los agregados más grandes de todo el experimento.

Cuando el MB se adsorbe sobre la superficie del sólido, el tamaño de la doble capa eléctrica aumenta, posibilitando una separación mayor entre las partículas, es por esto que el tamaño de partícula disminuye con el aumento de la concentración del colorante.

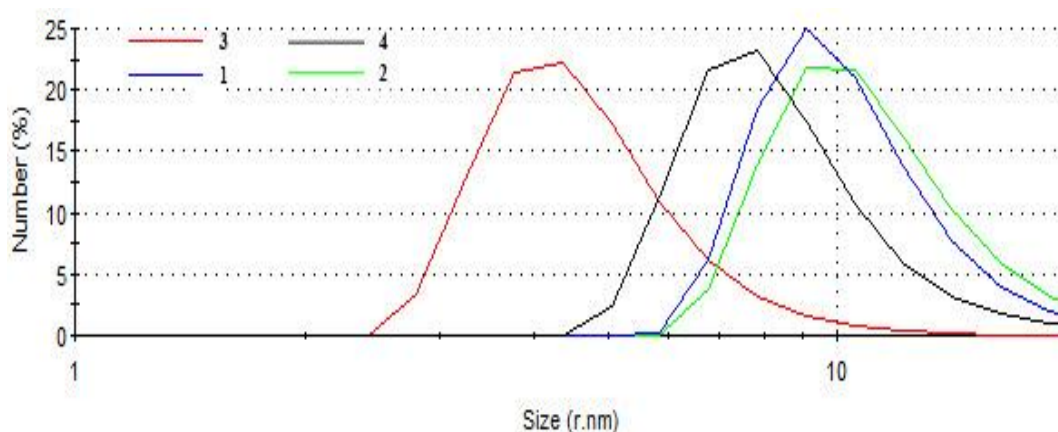


Figura 6.1 DTP del sistema híbrido colorante/arcilla a alta concentración de Laponite y diferentes niveles de la concentración de sal y colorante

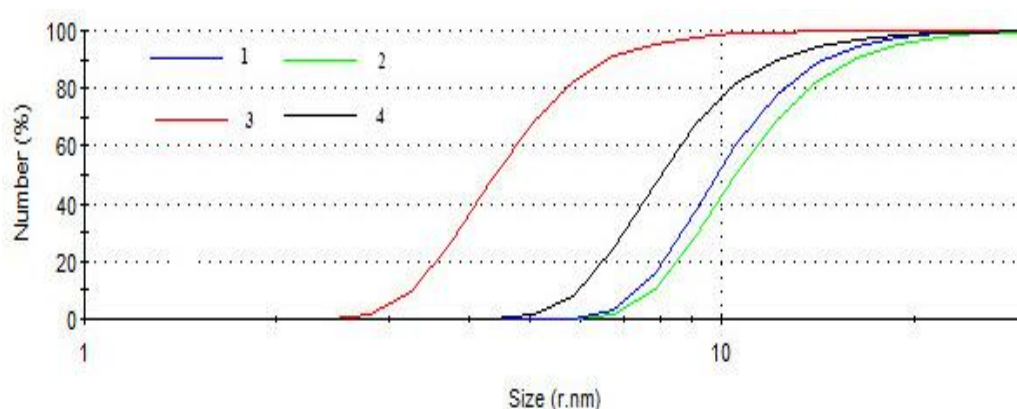


Figura 6.2 Área bajo la curva de la DTP del sistema híbrido colorante/arcilla a alta concentración de Laponite y diferentes niveles de la concentración de sal y colorante

Baja concentración de Laponite

En esta comparativa se verifica el efecto del aumento de la concentración del MB en la reducción del tamaño de partícula, posiblemente debido al aumento de la longitud doble capa eléctrica o, mejor, de la distancia de Debye.

El efecto del aumento del tamaño de partícula con el incremento en la concentración de sal se puede explicar en función de la mayor facilidad de los iones de Na^+ para adsorberse sobre la superficie del sólido, en comparación con la molécula de colorante, así, la distancia entre láminas será menor y habrá mayor posibilidad de aglomeración.

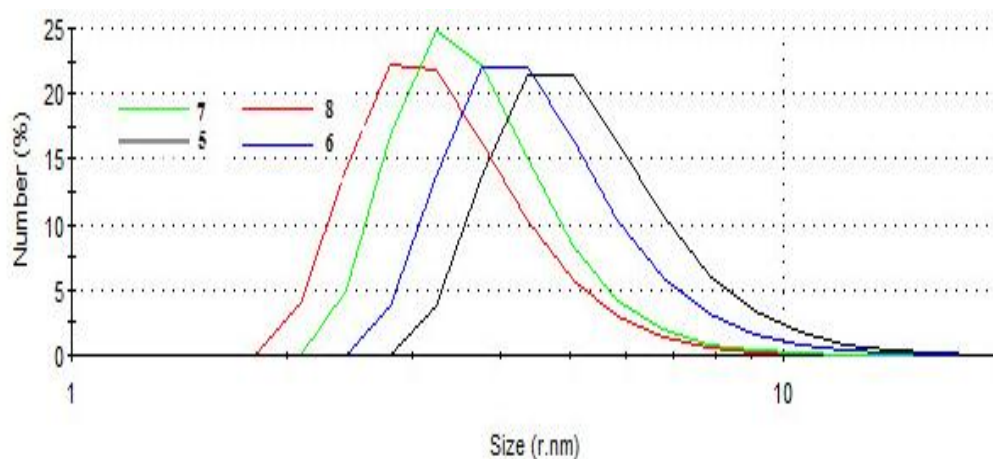


Figura 6.3 DTP del sistema híbrido colorante/arcilla a baja concentración de Laponite y diferentes niveles de la concentración de sal y colorante

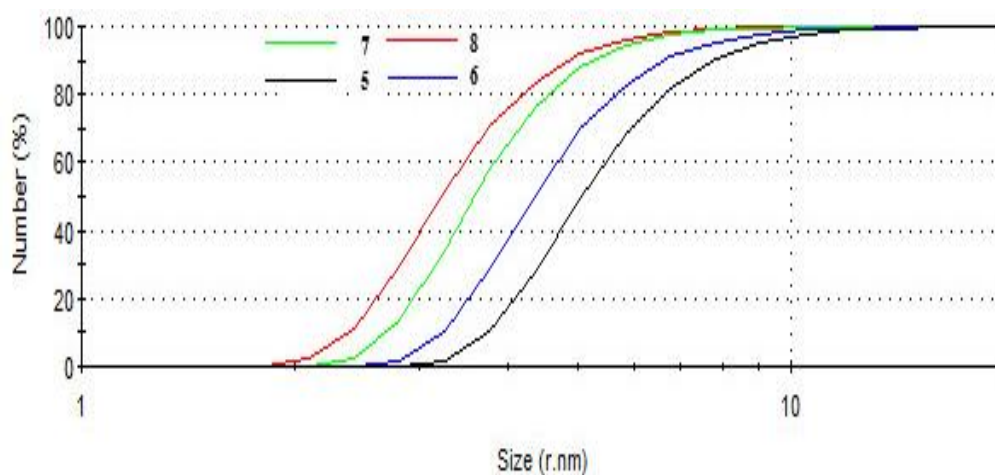


Figura 6.4 Área bajo la curva de la DTP del sistema híbrido colorante/arcilla a baja concentración de Laponite y diferentes niveles de la concentración de sal y colorante

Alta concentración de sal

En las figuras 6.5 y 6.6 se muestra el efecto de la concentración de Laponite en la agregación de las partículas. De acuerdo con el diagrama de fase, en los experimentos con el nivel superior de Laponite se formará un gel caracterizado por la formación de una estructura compacta e interconectada de partículas agregadas, así es de esperar un mayor tamaño de partícula.

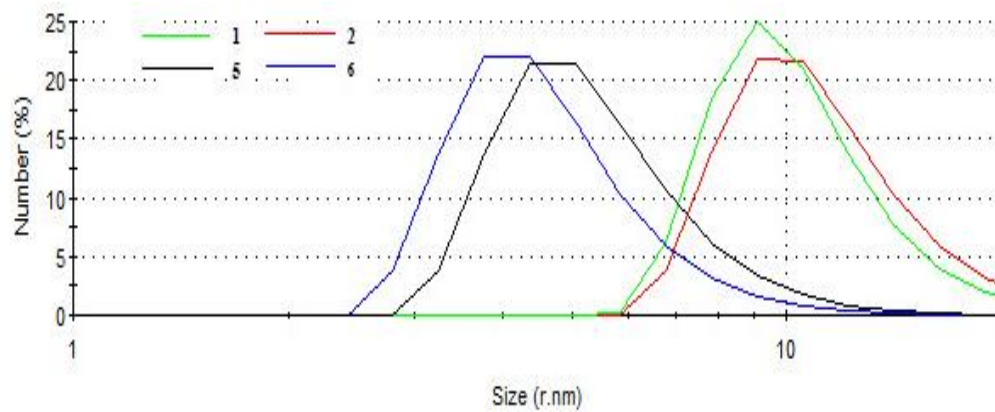


Figura 6.5 DTP del sistema híbrido colorante/arcilla a alta concentración de sal y diferentes niveles de la concentración de Laponite y colorante

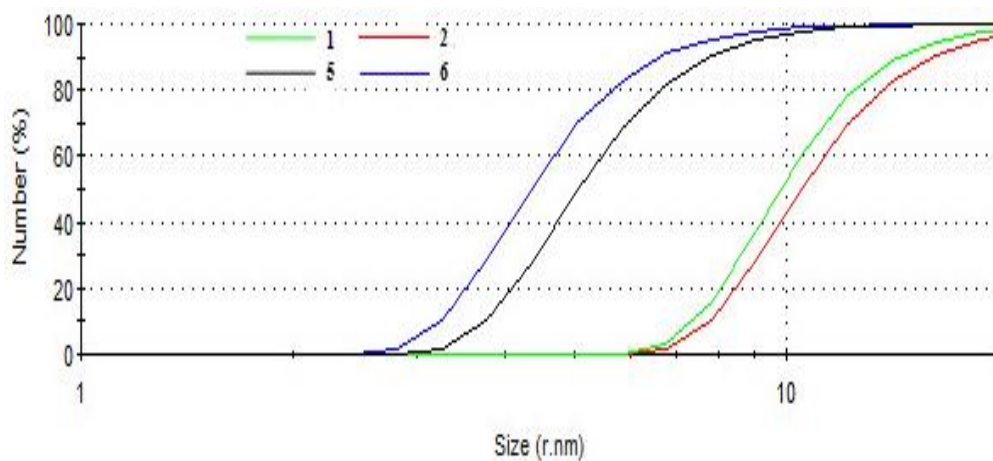


Figura 6.6 Área bajo la curva de la DTP del sistema híbrido colorante/arcilla a alta concentración de sal y diferentes niveles de la concentración de Laponite y colorante

Baja concentración de sal

En esta comparativa se muestran las condiciones experimentales que conducen a tener el menor tamaño posible de los agregados de partículas de Laponite, esto es cuando la concentración de arcilla es baja y la concentración de colorante es alta.

De acuerdo con el diagrama de fases, en el nivel inferior de la concentración de Laponite y a cualquier fuerza iónica de la solución, se obtiene un líquido isotrópico, donde las partículas pueden estar uniformemente distribuidas y no están confinadas a interactuar a corta distancia con otras partículas.

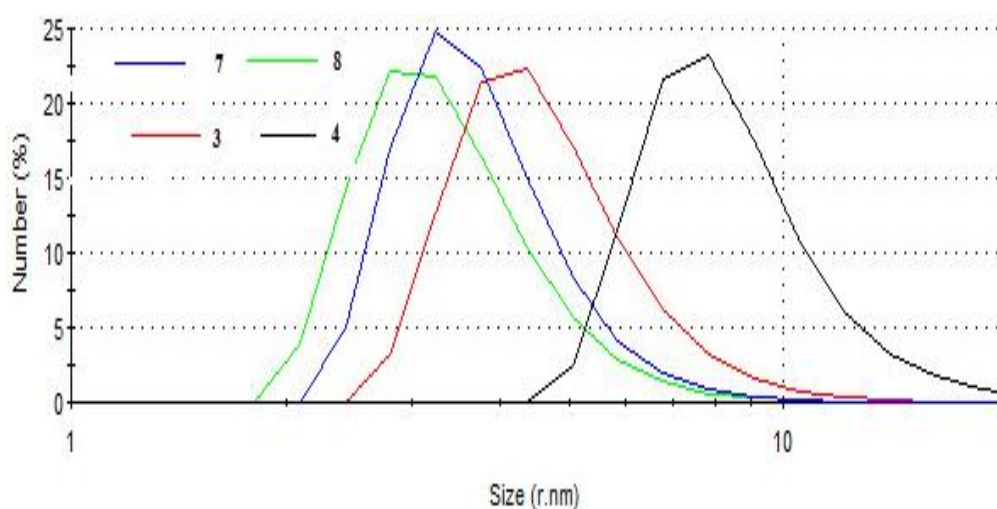


Figura 6.7 DTP del sistema híbrido colorante/arcilla a baja concentración de sal y diferentes niveles de la concentración de Laponite y colorante

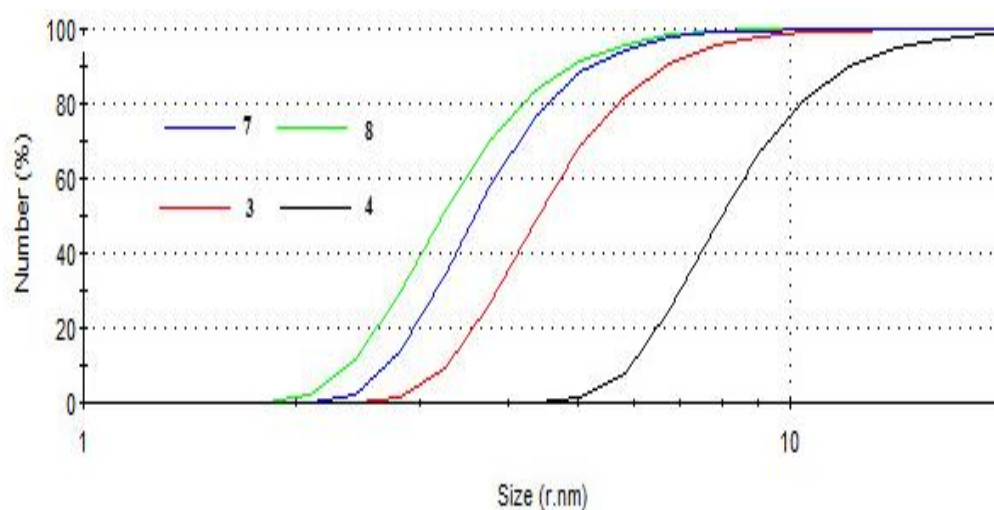


Figura 6.8 Área bajo la curva de la DTP del sistema híbrido colorante/arcilla a baja concentración de sal y diferentes niveles de la concentración de Laponite y colorante

6.2 Espectroscopia de absorción VIS

Inicialmente se obtuvo el espectro de absorción del MB en solución a las concentraciones elegidas en los dos niveles del experimento (figura 6.9). Se puede observar que en la concentración del nivel superior, $1,50 \times 10^{-4}$ M de MB, hay agregación molecular de dímeros tipo H y que la especie molecular predominante son los monómeros, con absorción a 664 nm.

Un pequeño pico a ~490 nm indica la presencia de agregados tipo H de mayor orden.

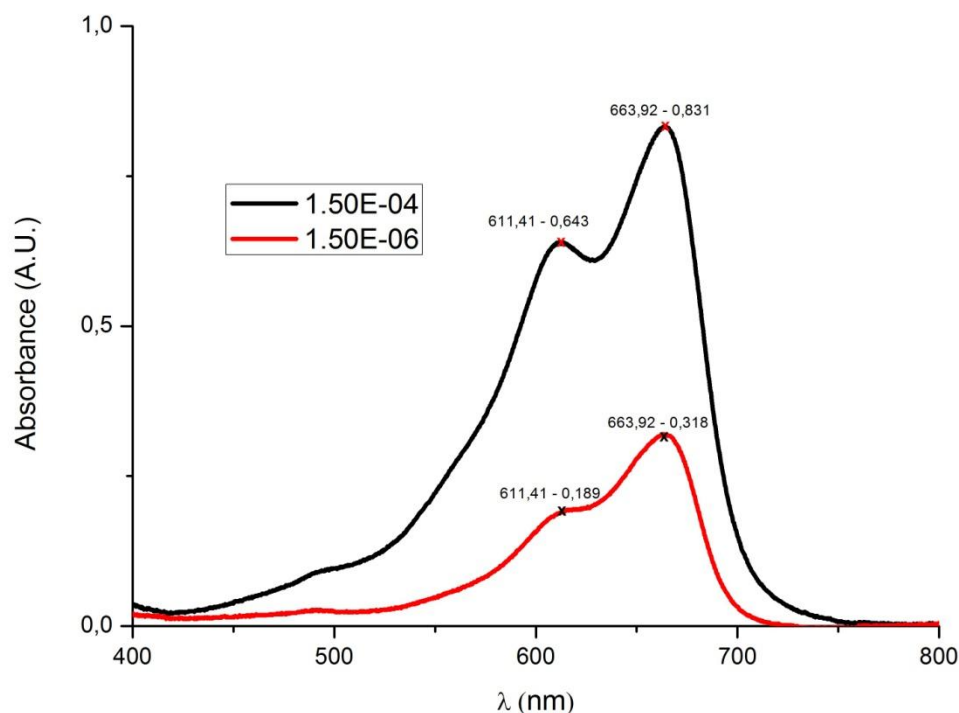


Figura 6.9 Espectro de absorción del MB

En la figura 6.10 se muestran los espectros de absorción de todos los tratamientos experimentales en los que la concentración de colorante estaba al nivel superior. Como referencia se grafica también el espectro del MB en solución.

Cuando la concentración de sal es baja, los tamaños de los aglomerados son grandes debido a la distancia de repulsión electrostática es menor, luego, la láminas de arcilla estarán más densamente empaquetadas y la difusión molecular a través de los espacios interlaminares será menor. De esta forma, los agregados tipo H, con orientaciones paralelas entre las molécula, que generalmente se forman en los espacios interlaminares serán menos probables. La intensidad de la señal de absorción para las muestras 5 y 1 a 615 nm es menor en comparación a sus similares en cuanto a la concentración de Laponite, las muestras 7 y 3, respectivamente.

Un indicativo de la extensión del fenómeno de absorción es el desplazamiento metacrómico de la señal de los monómeros. Cuando la concentración de sal es alta este desplazamiento es menor, indicando que los iones de Na^+ están ocupando preferentemente los sitios aniónicos de la arcilla, compitiendo por la adsorción con las moléculas de colorante. Luego, se observa un desplazamiento metacrómico mayor en las muestras 3 y 7, las de baja concentración de sal.

De especial interés es la muestra 3, donde el fenómeno de agregación y adsorción molecular ocurrió en mayor medida, por la cantidad de espacios interlaminares debido al tamaño de los agregados de láminas y por la baja competencia con los iones de sodio, respectivamente.

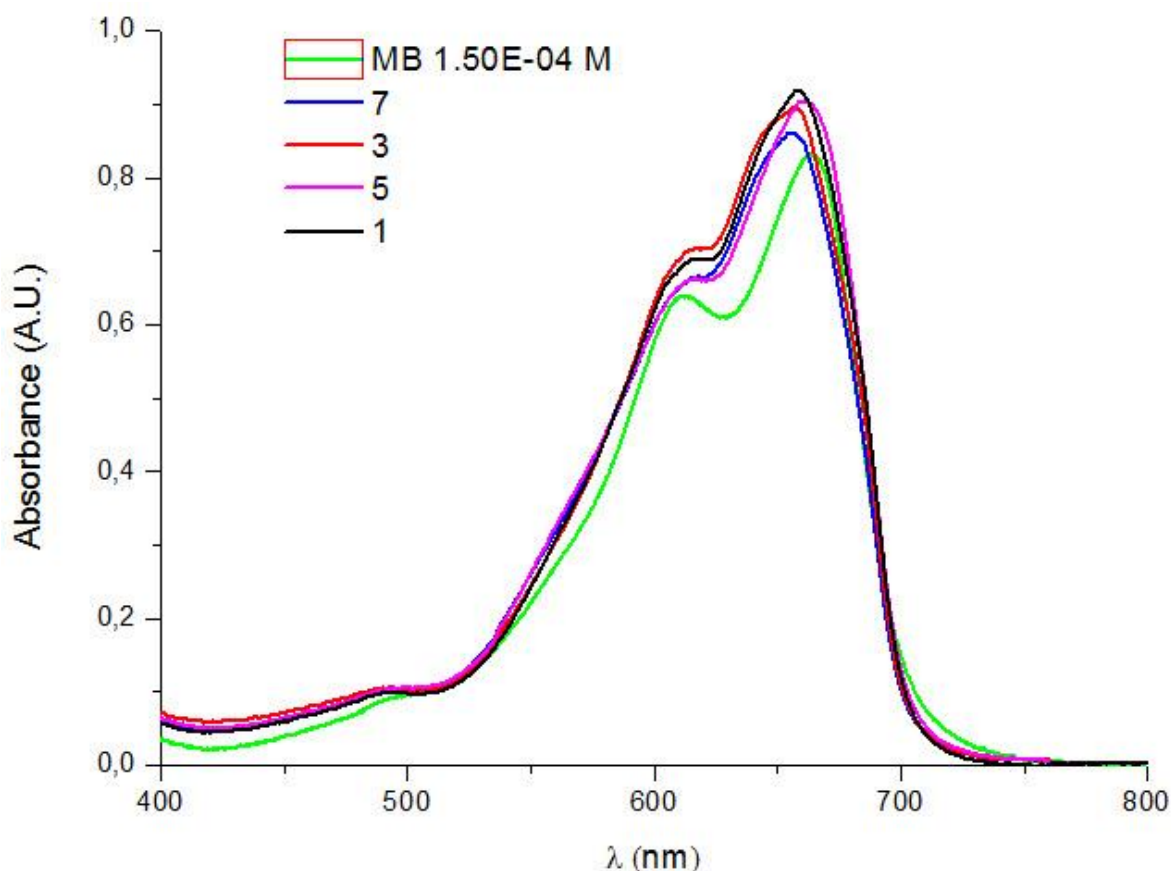


Figura 6.10 Espectro de absorción del sistema híbrido a alta concentración de colorante y diferentes niveles de concentración de Laponite y sal

En la figura 6.11 se muestran los espectros de absorción de todos los tratamientos experimentales en los que la concentración de colorante estaba al nivel inferior. Como referencia se grafica también el espectro del MB en solución a esa concentración.

Básicamente se evidencian los mismos fenómenos de competitividad en la adsorción entre los iones de sodio y los cationes moleculares, además de la accesibilidad a los espacios interlaminares y la posterior formación de agregados tipo H.

De la comparación entre los espectros de las muestras 4 y 8, cuya diferencia es la concentración de Laponite, se puede extraer una conclusión interesante. La muestra 8 es la que menor tamaño de partícula tuvo, así que se podría considerar como láminas individuales o dímeros de arcilla, donde la existencia de espacios interlaminares es casi nula, luego, la formación de agregados tipo H será mucho menos probable. Como además la concentración de sal es baja, se observa que la especie espectral dominante es básicamente monómeros con un fuerte desplazamiento metacrómico, es decir, la adsorción fue extensa, principalmente en la superficie de las partículas de arcilla.

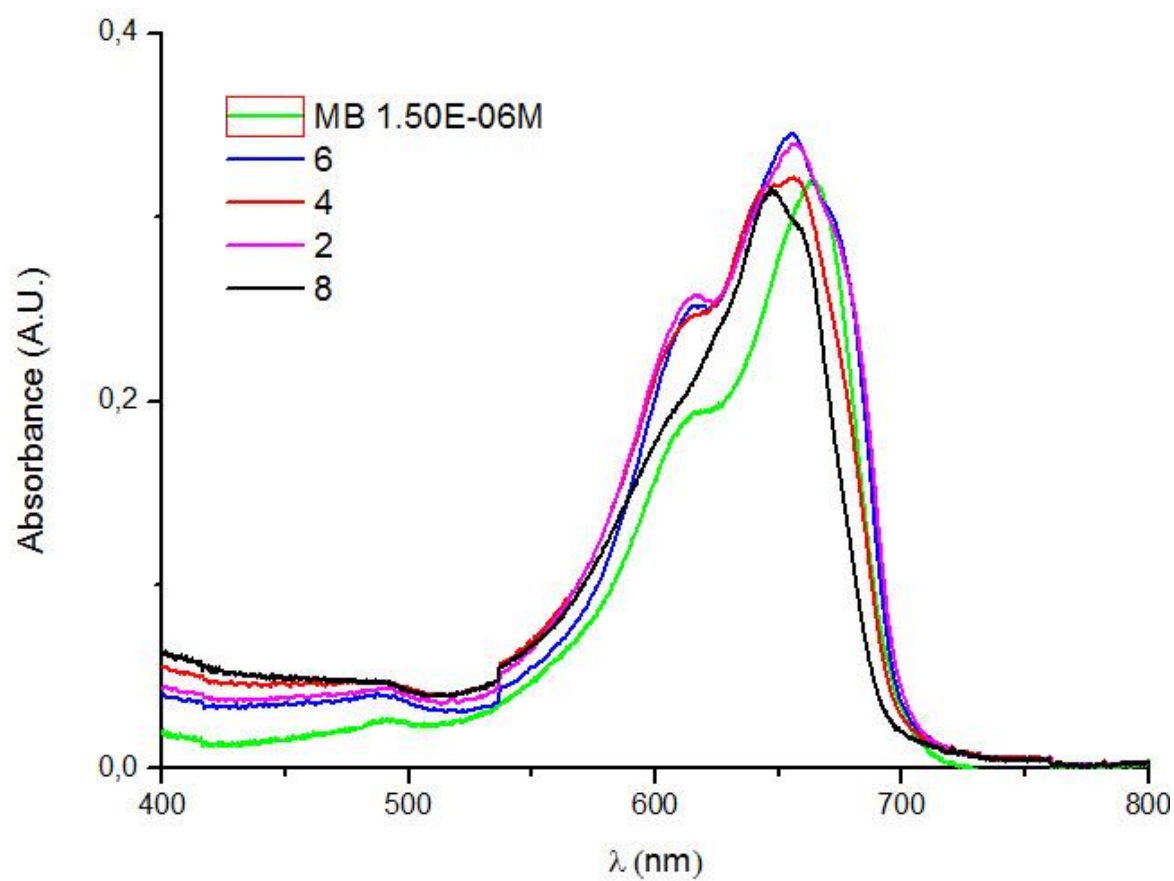


Figura 6.11 Espectro de absorción del sistema híbrido a baja concentración de colorante y diferentes niveles de concentración de Laponite y sal

6.3 Análisis estadístico del tamaño de partícula

Para efectuar el análisis estadístico se escogió como variable respuesta de la DTP, el tamaño donde la distribución acumulada del porcentaje de partículas fuera menor o igual al 90%. Este estimativo es común en este tipo de análisis y se denomina d_{90} .

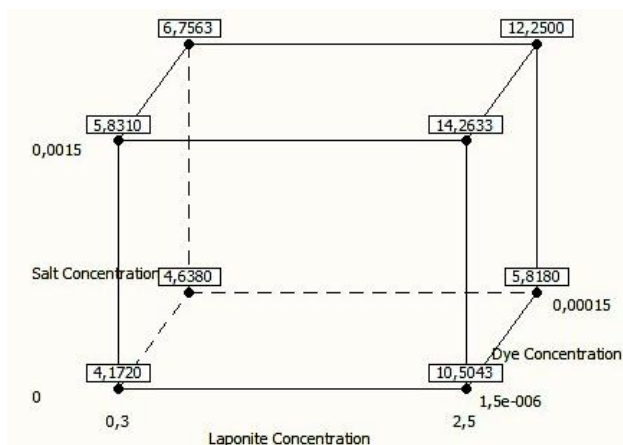


Figura 6.12 Media del d_{90} de cada uno de los 8 tratamientos y sus 3 repeticiones

Para establecer si el efecto de los factores o las interacciones entre ellos son estadísticamente significativos y tienen influencia en la variable respuesta, se definió el nivel de significación del test en 95% ($\alpha=0,05$). De este modo, los efectos e interacciones con un p -value menor que 0,05 serán considerados significativos. En la tabla 6.2 se muestra los resultados.

Tabla 6.2 Estimación de los efectos y los coeficientes de los factores experimentales y sus interacciones en el tamaño de partícula

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		8,029	0,02841	282,58	0,000
Laponite Concentration	5,360	2,680	0,02841	94,31	0,000
Salt Concentration	3,492	1,746	0,02841	61,45	0,000
Dye Concentration	-1,327	-0,664	0,02841	-23,35	0,000
Laponite Concentration* Salt Concentration	1,603	0,802	0,02841	28,22	0,000
Laponite Concentration* Dye Concentration	-2,023	-1,011	0,02841	-35,59	0,000
Salt Concentration* Dye Concentration	0,783	0,392	0,02841	13,78	0,000
Laponite Concentration* Salt Concentration* Dye Concentration	0,553	0,277	0,02841	9,74	0,000

S = 0,139199 PRESS = 0,697549
R-Sq = 99,90% R-Sq(pred) = 99,77% R-Sq(adj) = 99,85%

De esta manera se puede formular un modelo de regresión multidimensional no lineal que predice el valor del tamaño de partícula del siguiente modo:

$$d_{90} = 8,029 + [(2,680 * C_{Lap}) + (1,746 * C_{Sal}) + (-0,664 * C_{Col})] + [(0,802 * C_{Lap} * C_{Sal}) + (-1,011 * C_{Lap} * C_{Col}) + (0,392 * C_{Sal} * C_{Col})] + [0,553 * C_{Lap} * C_{Sal} * C_{Col}] \quad (1)$$

En el primer corchete están los efectos principales, en el segundo las interacciones dobles y en el tercero una interacción triple.

El ajuste de este modelo es satisfactorio y explica la variabilidad en la respuesta, de acuerdo con el valor de 99,90% de R^2 .

Tabla 6.3 Análisis de la varianza (ANOVA) del experimento para el tamaño de partícula

Source	DF	Seq SS
Main Effects	3	256,086
Laponite Concentration	1	172,351
Salt Concentration	1	73,168
Dye Concentration	1	10,567
2-Way Interactions	3	43,654
Laponite Concentration*Salt Concentration	1	15,426
Laponite Concentration*Dye Concentration	1	24,549
Salt Concentration*Dye Concentration	1	3,679
3-Way Interactions	1	1,838
Laponite Concentration*Salt Concentration*Dye Concentration	1	1,838
Residual Error	16	0,310
Pure Error	16	0,310
Total	23	301,887

Source	Adj SS	Adj MS
Main Effects	256,086	85,362
Laponite Concentration	172,351	172,351
Salt Concentration	73,168	73,168
Dye Concentration	10,567	10,567
2-Way Interactions	43,654	14,551
Laponite Concentration*Salt Concentration	15,426	15,426
Laponite Concentration*Dye Concentration	24,549	24,549
Salt Concentration*Dye Concentration	3,679	3,679
3-Way Interactions	1,838	1,838
Laponite Concentration*Salt Concentration*Dye Concentration	1,838	1,838
Residual Error	0,310	0,019
Pure Error	0,310	0,019
Total		

Source	F	P
Main Effects	4405,46	0,000
Laponite Concentration	8894,89	0,000
Salt Concentration	3776,14	0,000
Dye Concentration	545,35	0,000
2-Way Interactions	750,98	0,000
Laponite Concentration*Salt Concentration	796,11	0,000
Laponite Concentration*Dye Concentration	1266,96	0,000
Salt Concentration*Dye Concentration	189,89	0,000
3-Way Interactions	94,84	0,000
Laponite Concentration*Salt Concentration*Dye Concentration	94,84	0,000

Obs	StdOrder	Particle size	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	19	5,8140	5,8310	0,0804	-0,0170	-0,15
2	11	5,8310	5,8310	0,0804	0,0000	0,00
3	6	5,8480	5,8180	0,0804	0,0300	0,26
4	12	14,1100	14,2633	0,0804	-0,1533	-1,35
5	16	12,1800	12,2500	0,0804	-0,0700	-0,62
6	9	4,1960	4,1720	0,0804	0,0240	0,21
7	5	4,6170	4,6380	0,0804	-0,0210	-0,18
8	24	12,2500	12,2500	0,0804	-0,0000	-0,00
9	3	5,8480	5,8310	0,0804	0,0170	0,15
10	22	5,7960	5,8180	0,0804	-0,0220	-0,19
11	2	10,5200	10,5043	0,0804	0,0157	0,14
12	1	4,1470	4,1720	0,0804	-0,0250	-0,22
13	8	12,3200	12,2500	0,0804	0,0700	0,62
14	10	10,4800	10,5043	0,0804	-0,0243	-0,21
15	20	13,9800	14,2633	0,0804	-0,2833	-2,49R
16	15	6,7720	6,7563	0,0804	0,0157	0,14
17	13	4,6320	4,6380	0,0804	-0,0060	-0,05
18	23	6,7530	6,7563	0,0804	-0,0033	-0,03
19	18	10,5130	10,5043	0,0804	0,0087	0,08
20	14	5,8100	5,8180	0,0804	-0,0080	-0,07
21	21	4,6650	4,6380	0,0804	0,0270	0,24
22	4	14,7000	14,2633	0,0804	0,4367	3,84R
23	17	4,1730	4,1720	0,0804	0,0010	0,01
24	7	6,7440	6,7563	0,0804	-0,0123	-0,11

De acuerdo con el cálculo de los residuos, figura 6.13, es decir, la diferencia entre los valores obtenidos experimentalmente y los predichos por el modelo de regresión, se puede corroborar en el histograma que no hay datos inusuales.

En el gráfico de probabilidad normal se comprueba que los residuos están normalmente distribuidos y en gráfico de los residuos para todas las observaciones se comprueba que no hay tendencia debida al orden de experimentación y que la aleatoriedad de las ejecuciones tuvo buen resultado.

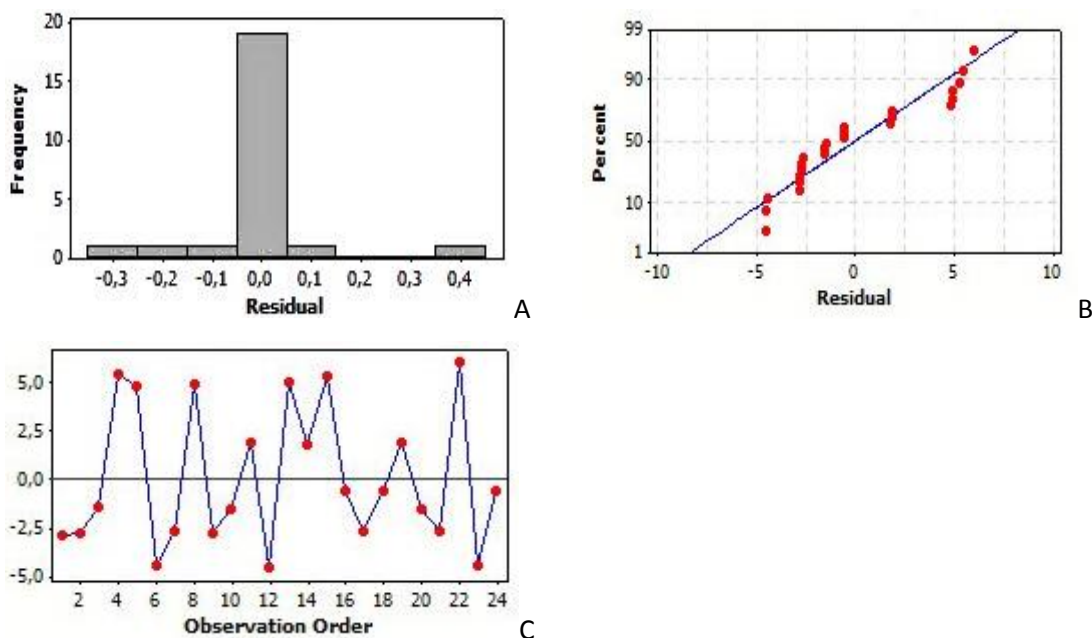


Figura 6.13 Análisis de los residuos: A)Histograma, B) Gráfico de probabilidad normal y C) Orden de experimentación

En la figura 6.14 sirve para comparar la magnitud relativa y la significancia estadística de los efectos principales y las interacciones entre factores. La línea azul indica dónde estarían distribuidos los efectos e interacciones si todos los factores se fijaran en cero. Así, entre más alejado se esté de la línea azul, mayor importancia tendrá el efecto principal o la interacción en la variable respuesta.

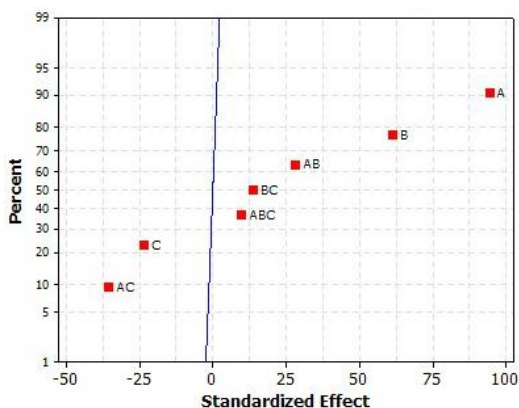


Figura 6.14 Distribución normal de los efectos e interacciones ($\alpha=0,05$). A= Concentración de Laponite, B= Concentración de sal, C= Concentración de colorante

Lo anterior se puede verificar cuantitativamente en el siguiente gráfico.

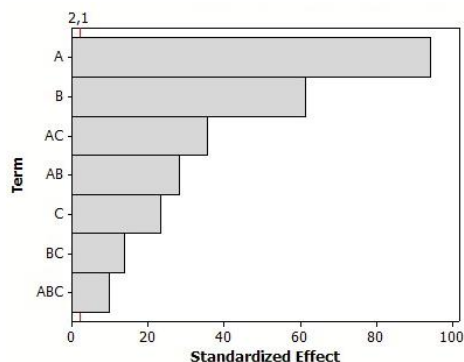


Figura 6.15 Gráfica de Pareto de los efectos e interacciones ($\alpha=0,05$). A= Concentración de Laponite, B= Concentración de sal, C= Concentración de colorante

Para comparar el efecto de cada factor y el peso de cada nivel se construye la gráfica de efectos principales, donde el valor absoluto de la pendiente indica su importancia.

La línea horizontal es la media total en la respuesta para todas las observaciones, así que entre más alejado esté un nivel de la media, mayor será su influencia en la variable respuesta.

Como se puede observar en la figura 6.16, un aumento en la concentración de sal o Laponite ocasionará un incremento en el tamaño de los agregados, mientras que un aumento en la concentración de MB repercutirá en menor aglomeración.

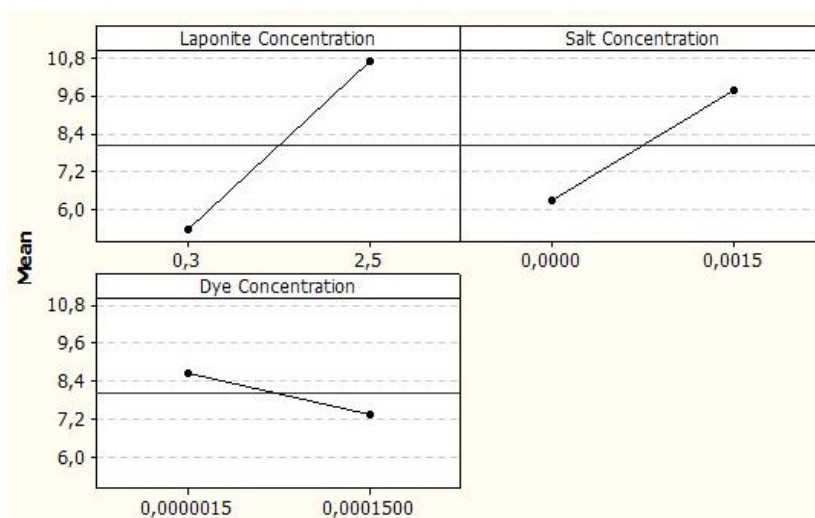


Figura 6.16 Efectos principales en el tamaño de partícula

Si el objetivo de la experimentación es establecer valores óptimos o deseados en la variable respuesta, las superficies o contornos de respuesta son la información más importante.

La figura 6.18 muestra cómo el tamaño de partícula se relaciona con dos factores, basado en el modelo de regresión multi-dimensional no lineal previamente expuesto. Debido a que solo muestra dos factores a la vez, el tercer factor estará a un nivel determinado.

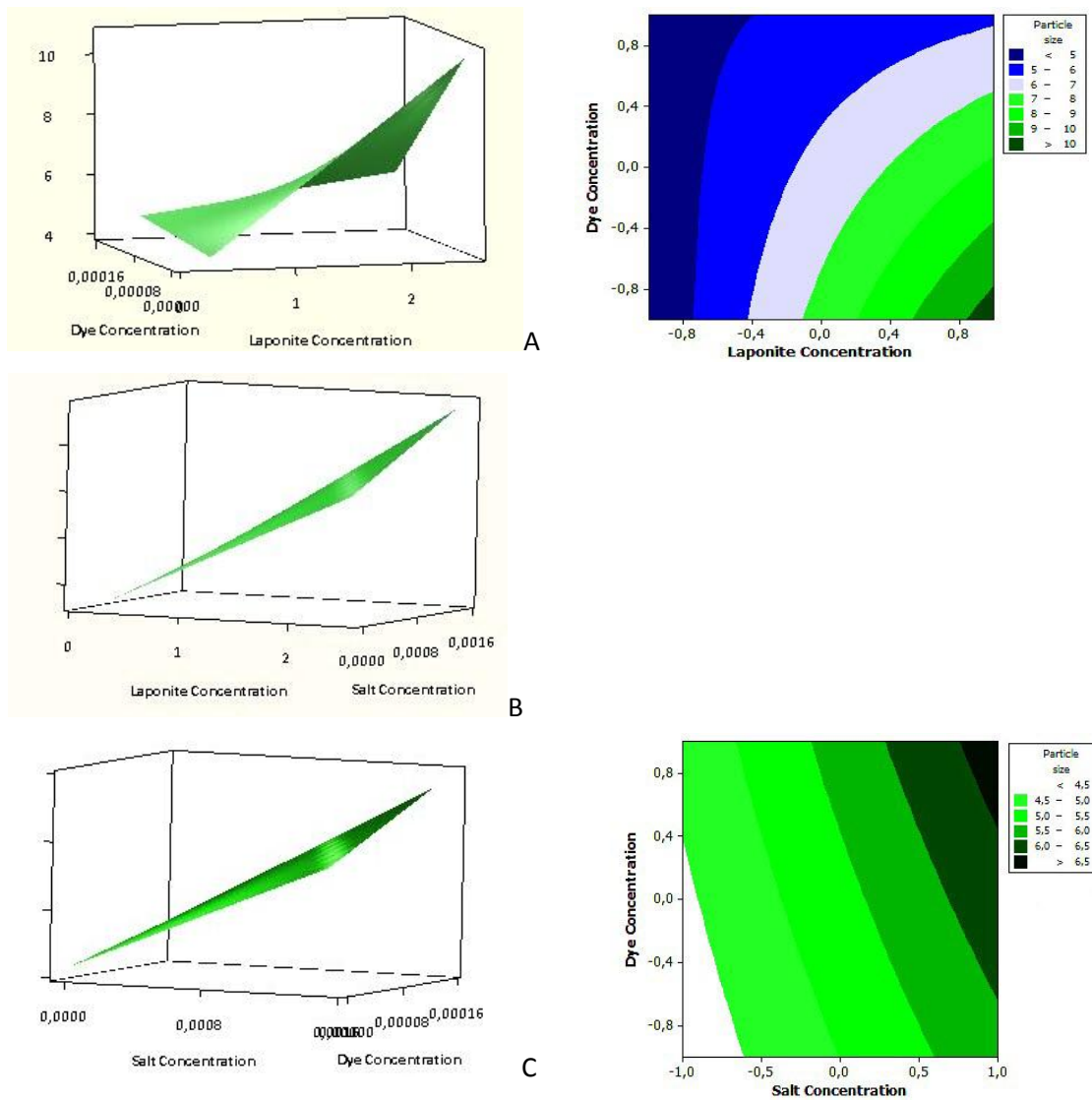


Figura 6.18 Superficie de respuesta de dos factores en el tamaño de partícula. A) Concentración de Laponite y colorante, B) Concentración de Laponita y sal, C) Concentración de sal y colorante

7. Conclusiones y trabajos futuros

7.1 Conclusiones

- Se propuso un modelo cuantitativo de la agregación de partículas de un material híbrido nanoestructurado de arcilla/colorante catiónico.
- Se establecieron relaciones cualitativas del mecanismo de formación de las especies moleculares formadas cuando un sólido inorgánico interactúa con moléculas inorgánicas catiónicas.
- Se determinó, con validez estadística, que la agregación de partículas inorgánicas es fomentada por el incremento en la fuerza iónica de la solución y la concentración de sólidos.
- También se determinó que un incremento en la concentración de especies moleculares catiónicas activas en procesos de fisisorción sobre sólidos inorgánicos, inhibe el crecimiento de aglomerados del compuesto de intercalación formado.

7.2 Trabajos futuros

- Con el objetivo de entender los mecanismos por los cuales se producen los fenómenos aquí tratados se propone la medición de la conductividad eléctrica de la solución en función del estado de la dispersión.
- Extender el rango de los niveles y verificar la validez del modelo propuesto, con el objetivo de fabricar materiales con mayores cargas de colorante y arcilla, haciéndolos más atractivos a posibles aplicaciones industriales.
- Efecto de la temperatura y la velocidad de agitación en la termodinámica y la cinética de la dispersión de la arcilla y la adsorción molecular.
- Estudiar la cinética de la dispersión de arcillas y la adsorción de moléculas orgánicas, con el objetivo de hacer más eficiente el uso del tiempo en los procesos de síntesis.
- Estudiar el efecto del pH en las propiedades consideradas en este trabajo, además de su influencia en la doble capa eléctrica y el punto isoeléctrico de las partículas.
- Realizar ensayos de intercalación en materiales inorgánicos con moléculas orgánicas utilizadas en la coloración industrial de materiales.
- Caracterización de láminas delgadas del material híbrido con espectroscopia de absorción con luz linealmente polarizada, para determinar los ángulos de orientación de las moléculas orgánicas respecto al plano interlaminar del sólido anfitrión.
- Determinación de relaciones cuantitativas del espaciamiento interplanar de las láminas de arcilla mediante difracción de rayos X.
- Aproximarse al entendimiento y dilucidación de la estructura de la dispersión mediante ensayos de reología.

- Comprobación directa del estado de agregación de las partículas del material mediante microscopía electrónica de transmisión, y la validación de técnicas indirectas como la dispersión dinámica de luz.
- Evaluar la estabilización térmica (o mejora en la resistencia a la temperatura) de la molécula colorante mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido o análisis termogravimétricos.

8. Agradecimientos

Al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España por la beca doctoral DPI2008-06455-C02-02.

Al Grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante (B. Micó, E. Perales, E. Chorro y V. Viqueira) por todo el apoyo personal y técnico.

Al Dr. José Solla Gullón del Grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis, por las buenas cátedras y el acceso sin condiciones a la infraestructura de su laboratorio.

Al Dr. Francisco Miguel Martínez Verdú por su dedicación y confianza permanentes, además de la oportunidad ofrecida para hacer parte de su equipo.